

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

Production of easily-soluble particulate detergent without need for costly drying step - using pre-mix containing no free water but containing meltable, water-soluble polyfunctional binder

Patent Number : DE19638599

International patents classification : C11D-017/06 C11D-011/00 C11D-017/00

• Abstract :

DE19638599 A Production of particulate detergents or cleaning agents (or their precursors) of bulk density above 600g/l is by (a) making a pre-mix containing (i) components solid at room temperature and 1 bar and having a melting or softening point of 45 deg. C or higher together with (ii) up to 10 wt% nonionic surfactant which is liquid at 45 deg. C/1 bar; and (b) compressing at least 45 deg. C to give a powder which can be further processed. The characteristic features are that (1) the pre-mix is anhydrous and (2) there is in the pre-mix a material which is solid at 1 bar and below 45 deg. C but which melts at the stage (b) conditions to act as a polyfunctional, water-soluble binder as well as a processing lubricant but disintegrates when the detergent or cleaning agent is put into water. Also claimed are such detergents or cleaning agents, their dissolution properties being dependent on those of the individual components.

ADVANTAGE - The process avoids the need for a costly drying step and gives pearl-shaped products having improved disintegrating properties on dissolving in water. The product may be in honeycomb form containing solids or in a granulated or extruded form. (Dwg.0/0)

• Publication data :

Patent Family : DE19638599 A1 19980326 DW1998-18 C11D-017/06 20p * AP: 1996DE-1038599 19960920

WO9812299 A1 19980326 DW1998-19 C11D-017/06

Ger 63p AP: 1997WO-EP04975 19970911 DSNW: CN CZ HU JP KR PL RO RU SK TR UA US DSRW: AT BE CH DE DK ES FI FR GB GR IE IT LU MC NL PT SE

WO9913045 A1 19990318 DW1999-18 C11D-017/06 Ger # AP: 1997WO-EP05945 19971028 DSNW: CN JP KR US DSRW: AT

BE CH DE DK ES FI FR GB GR IE IT LU MC NL PT SE

WO9913046 A1 19990318 DW1999-18 C11D-017/06 Ger # AP: 1998WO-EP05548 19980902 DSNW: CN JP KR RU US DSRW:

AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LU MC NL PT SE EP-931137 A1 19990728 DW1999-34 C11D-017/06 Ger FD: Based on WO9812299 AP: 1997EP-0942019 19970911; 1997WO-EP04975 19970911 DSR: AT BE DE ES FR GB IT NL

SK9900352 A3 19990712 DW1999-39 C11D-017/06 AP:

1997WO-EP04975 19970911; 1999SK-0000352 19970911

CZ9900977 A3 19990915 DW1999-45 C11D-017/06 FD: Based on WO9812299 AP: 1997WO-EP04975 19970911; 1999CZ-0000977 19970911

CN1230984 A 19991006 DW2000-06 C11D-017/06 AP:

1997CN-0198057 19970911

EP1012221 A1 20000628 DW2000-35 C11D-017/06 Ger # FD: Based on WO9913045 AP: 1997EP-0913181 19971028; 1997WO-EP05945 19971028 DSR: AT BE DE ES FR GB IT NL

EP1015550 A1 20000705 DW2000-35 C11D-017/06 Ger # FD: Based on WO9913046 AP: 1998EP-0947499 19980902; 1998WO-EP05548 19980902 DSR: AT BE DE ES FR GB IT NL

JP2001500557 W 20010116 DW2001-07 C11D-017/06 56p FD: Based on WO9812299 AP: 1997WO-EP04975 19970911; 1998JP-0514259 19970911

CN1276006 A 20001206 DW2001-18 C11D-017/06 # AP:

1997CN-0182399 19971028

CN1275160 A 20001129 DW2001-21 C11D-017/06 # AP:

1998CN-0810071 19980902

KR2001023917 A 20010326 DW2001-61 C11D-017/06 # AP:

2000KR-0702612 20000311

KR2001023926 A 20010326 DW2001-61 C11D-017/06 # AP:

2000KR-0702623 20000311

KR2001029500 A 20010406 DW2001-62 C11D-017/06 AP:

1999KR-0702069 19990311

JP2001515956 W 20010925 DW2001-70 C11D-017/06 54p # FD: Based on WO9913046 AP: 1998WO-EP05548 19980902; 2000JP-0510836 19980902

JP2001515955 W 20010925 DW2001-70 C11D-017/06 51p # FD: Based on WO9913045 AP: 1997WO-EP05945 19971028; 2000JP-0510835 19971028

Priority n° : 1996DE-1038599 19960920; 1997WO-EP05945

19971028; 1998WO-EP05548 19980902; 1997EP-0913181

19971028; 1998EP-0947499 19980902; 1997CN-0182399

19971028; 1998CN-0810071 19980902; 2000KR-0702612

20000311; 2000KR-0702623 20000311; 2000JP-0510835

19971028; 2000JP-0510836 19980902

Covered countries : 30

• Patentee & Inventor(s) :

Patent assignee : (HENK) HENKEL KGAA

Inventor(s) : JUNG D; KUEHNE N; LARSON B; PAATZ K; RAEHSE W; SANDKUEHLER P

(51) Internationale Patentklassifikation ⁶ : C11D 17/06, 11/00, 17/00		A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 98/12299
			(43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 26. März 1998 (26.03.98)
<p>(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP97/04975</p> <p>(22) Internationales Anmeldedatum: 11. September 1997 (11.09.97)</p> <p>(30) Prioritätsdaten: 196 38 599.7 20. September 1996 (20.09.96) DE</p> <p>(71) Anmelder (<i>für alle Bestimmungsstaaten ausser US</i>): HENKEL KOMMANDITGESELLSCHAFT AUF AKTIEN (DE/DE); Henkelstrasse 67, D-40589 Düsseldorf (DE).</p> <p>(72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (<i>nur für US</i>): RÄHSE, Wilfried (DE/DE); Bahnenstrasse 168, D-40589 Düsseldorf (DE). KÜHNE, Norbert (DE/DE); Dürerstrasse 63, D-42781 Haan (DE). JUNG, Dieter (DE/DE); Am Eichelkamp 199, D-40723 Hilden (DE). SANDKÜHLER, Peter (DE/DE); Zum Lerchenfeld 9, D-41812 Erkelenz (DE). LARSON, Bernd (DE/DE); In Tenholt 64, D-41812 Erkelenz (DE). PAATZ, Kathleen (DE/DE); Am Broichgraben 8, D-40589 Düsseldorf (DE).</p>			(81) Bestimmungsstaaten: CN, CZ, HU, JP, KR, PL, RO, RU, SK, TR, UA, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).
			Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht. Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist. Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.</i>
<p>(54) Titel: PROCESS FOR PRODUCING A PARTICULATE WASHING OR CLEANING AGENT</p> <p>(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG EINES TEILCHENFÖRMIGEN WASCH- ODER REINIGUNGSMITTELS</p> <p>(57) Abstract</p> <p>The invention aims at providing particulate washing or cleaning agents, compounds or raw materials with apparent densities above 600 g/l for the latter which even with a reduced surface, in particular with a spherical shape disintegrate better when they are dissolved in an aqueous bath. Moreover, the particulate washing or cleaning agents, compounds or treated raw materials should be produced by joining washing or cleaning agent compounds and/or raw materials, at the same time as or after they are shaped. For that purpose, at first an essentially anhydrous premixture is produced, containing individual raw materials and/or compounds which are solid under standard conditions and have a melting or softening point not below 45 °C, as well as up to 10 wt % optional non-ionic surfactants which are liquid at temperatures below 45 °C and under 1 bar pressure. The mixture is granulated by applying compacting forces at temperatures of at least 45 °C, then further processed or conditioned; the premixture contains at least one raw material or compound which is solid under 1 bar pressure and at temperatures below 45 °C, but which melts under processing conditions, forming a molten mass which acts as a polyfunctional, water-soluble binder which serves as a lubricant during the production of the washing and cleaning agent and as an adhesive for the solid washing or cleaning agent compounds or raw materials, but which has a disintegrating effect when the washing or cleaning agent is dissolved again in an aqueous bath.</p> <p>(57) Zusammenfassung</p> <p>Es sollten teilchenförmige Wasch- oder Reinigungsmittel bzw. Compounds oder Rohstoffe hierfür mit Schüttdichten oberhalb 600 g/l bereitgestellt werden, welche selbst bei verringelter Oberfläche, insbesondere bei Kugelform eine verbesserte Desintegration bei der Auflösung in der wässrigen Flotte aufweisen. Dabei sollten die teilchenförmigen Wasch- oder Reinigungsmittel bzw. Compounds oder behandelten Rohstoffe hierfür durch Zusammenfügen von Wasch- oder Reinigungsmittelcompounds und/oder -rohstoffen unter gleichzeitiger oder anschließender Formgebung hergestellt werden. Dies wurde dadurch erreicht, daß ein im wesentlichen wasserfreies Vorgemisch hergestellt wurde, welches Einzelrohstoffe und/oder Compounds enthielt, die unter Standardbedingungen als Feststoff vorliegen und einen Schmelz bzw. Erweichungspunkt nicht unter 45 °C aufweisen, sowie gegebenenfalls bis zu 10 Gew.-% bei Temperaturen unter 45 °C und einem Druck von 1 Bar flüssige nichtionische Tenside enthielt, und durch Verdichtungskräfte bei Temperaturen von mindestens 45 °C in ein Korn überführte sowie gegebenenfalls anschließend weiterverarbeitet oder aufbereitet wurde, wobei im Vorgemisch mindestens ein Rohstoff oder Compound, der bei einem Druck von 1 Bar und Temperaturen unter 45 °C in fester Form, unter Verarbeitungsbedingungen aber als Schmelze vorlag, welche als polyfunktioneller, in Wasser löslicher Binder diente, der bei der Herstellung der Mittel sowohl die Funktion eines Gleitmittels als auch eine Klebefunktion für die festen Wasch- oder Reinigungsmittelcompounds bzw. -rohstoffe ausübte, bei der Wiederauflösung des Mittels in der wässrigen Flotte hingegen disintegrierend wirkte.</p>			

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
AU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbaidschan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	ML	Mali	TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	MN	Mongolei	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MR	Mauretanien	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MW	Malawi	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MX	Mexiko	US	Vereinigte Staaten von Amerika
CA	Kanada	IT	Italien	NE	Niger	UZ	Uzbekistan
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NL	Niederlande	VN	Vietnam
CG	Kongo	KE	Kenia	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NZ	Neuseeland	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	PL	Polen		
CM	Kamerun	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CN	China	KZ	Kasachstan	RO	Rumänien		
CU	Kuba	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
CZ	Tschechische Republik	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DE	Deutschland	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
DK	Dänemark	LR	Liberia	SG	Singapur		
EE	Estland						

Verfahren zur Herstellung eines teilchenförmigen Wasch- oder Reinigungsmittels

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von schnelllöslichen, verdichteten teilchenförmigen Wasch- oder Reinigungsmitteln bzw. Compounds oder behandelten Rohstoffen hierfür sowie derartig hergestellte Wasch- oder Reinigungsmittel bzw. Compounds oder behandelten Rohstoffe hierfür, welche aus der Sicht des Verbrauchers eine signifikant bessere Qualität aufweisen.

Teilchenförmige Wasch- oder Reinigungsmittel mit Schüttgewichten oberhalb 600 g/l gehören bereits seit geraumer Zeit zum Stand der Technik. In den letzten Jahren ging mit der Erhöhung des Schüttgewichts auch eine Konzentration der wasch- und reinigungsaktiven Inhaltsstoffe einher, so daß der Verbraucher nicht nur weniger Volumen, sondern auch weniger Masse pro Wasch- oder Reinigungsvorgang dosieren mußte. Die Erhöhung des Schüttgewichts und insbesondere noch einmal die höhere Konzentration der Mittel an wasch- oder reinigungsaktiven Substanzen wurde im allgemeinen erkauft durch eine aus der Sicht der Verbrauchers subjektiv schlechtere Löslichkeit, da langsamere Lösegeschwindigkeit des angewendeten Mittels. Diese unerwünschte Löseverzögerung wird unter anderem dadurch ausgelöst, daß eine Reihe praxisüblicher anionischer und nichtionischer Tenside und vor allem entsprechender Tensidmischungen bei der Auflösung in Wasser zur Ausbildung von Gelphasen neigen. Derartige Vergelungen können bereits bei Tensidgehalten von 10 Gew.-%, bezogen auf das gesamte Mittel, also bei durchaus in Wasch- oder Reinigungsmitteln üblichen Tensidmengen auftreten. Die Neigung zur Ausbildung von Gelen nimmt erfahrungsgemäß auch mit der immer kompakter werdenden Kornstruktur der Teilchen zu.

Die EP-B-0 486 592 beschreibt granulare beziehungsweise extrudierte Wasch- oder Reinigungsmittel mit Schüttgewichten oberhalb 600 g/l, die anionische und/oder nichtionische Tenside in Mengen von mindestens 15 Gew.-% und bis zu etwa 35 Gew.-% enthalten. Sie werden nach einem Verfahren hergestellt, bei dem ein festes, rieselfähiges Vorgemisch, welches ein Plastifizier- und/oder Gleitmittel aus vorzugsweise wässrigen Tensidpasten und/oder wässrigen Polymerlösungen enthält, bei hohen Drucken zwischen

25 und 200 bar strangförmig verpreßt und der Strang nach Austritt aus der Lochform mittels einer Schneidevorrichtung auf die vorbestimmte Granulatdimension zugeschnitten und verrundet wird. Das Vorgemisch besteht wenigstens anteilsweise aus festen Inhaltsstoffen, denen gegebenenfalls flüssige Inhaltsstoffe wie bei Raumtemperatur flüssige nichtionische Tenside zugemischt sind. Wie oben gesagt werden als Plastifizier- und/oder Gleitmittel in bevorzugten Ausführungsformen wäßrige Zubereitungen eingesetzt. Es kommen jedoch auch vergleichsweise hochsiedende organische Flüssigkeiten, gegebenenfalls wiederum in Abmischung mit Wasser, in Frage. Das Patent offenbart aber keine einzuhaltenden Verfahrensbedingungen für den Fall einer wasserfreien Extrusion. Die hergestellten Extrudate können entweder bereits als Wasch- oder Reinigungsmittel eingesetzt oder aber nachträglich mit anderen Granulaten oder Pulverkomponenten zu fertigen Wasch- oder Reinigungsmitteln aufbereitet werden. Durch die hohe Kompaktheit des Korns und die relativ hohen Tensidgehalte, aber auch durch die vom Verbraucher gewünschte Kugel- oder Perlenform, welche gegenüber herkömmlichen Granulaten eine wesentlich kleinere Oberfläche aufweisen, kann es in Abhängigkeit von den gewählten Tensidkombinationen zu den obenerwähnten Schwierigkeiten kommen.

Aus der internationalen Patentanmeldung WO-A-93/15180 ist bekannt, daß die Lösegeschwindigkeit derartiger extrudierter Mittel dadurch verbessert werden kann, daß in dem festen Vorgemisch kurzkettige Alkylsulfate, insbesondere C₈- bis maximal C₁₆-Alkylsulfate eingesetzt werden, die auf eine bestimmte Art und Weise in das Vorgemisch eingebracht werden. Diese Maßnahme reicht jedoch nicht in allen Fällen aus, um die Lösegeschwindigkeiten des gesamten Mittels in dem gewünschten Maße zu erhöhen.

Die deutsche Patentanmeldung DE 195 19 139.0 schlägt zur Lösung des Konflikts zwischen hohem Verdichtungsgrad des einzelnen Korns, insbesondere des Extrudats, auf der einen Seite und der gleichwohl geforderten raschen und insbesondere vergelungsfreien Wiederauflösbarkeit des fertigen Wasch- oder Reinigungsmitteln in wäßrigen Flotten vor, teilchenförmige Wasch- oder Reinigungsmittel mit einem Schüttgewicht oberhalb 600 g/l, welche anionische und/oder nichtionische Tenside in Mengen von mindestens 15 Gew.-% enthalten, derart zu gestalten, daß mindestens zwei verschiedene granulare Komponenten eingesetzt werden, von denen mindestens eine extrudiert und mindestens eine nicht extrudiert ist, wobei der Tensidgehalt der extrudierten

- 3 -

Komponente einschließlich der Seifen maximal 15 Gew.-%, bezogen auf die jeweilige extrudierte Komponente, betragen soll. Weitere Tensidbestandteile des fertigen Wasch- oder Reinigungsmittels werden durch eine oder mehrere nicht-extrudierte Komponente(n) in das Mittel eingebracht. Dieses Verfahren löst zwar das Problem der Vergelung hochverdichteter und hochtensidhaltiger Wasch- oder Reinigungsmittel bei der Anwendung in einer wässrigen Flotte, es beinhaltet jedoch auch eine Reihe neuer Probleme. Es können Entmischungsvorgänge und dementsprechend Schwankungen in der Reproduzierbarkeit des angestrebten Wasch- oder Reinigungsergebnisses auftreten. Außerdem ist der extrudierte Anteil der Mittel nicht nur von hoher Dichte, die aufgetrockneten Extrudate sind gleichzeitig auch vergleichsweise hart. Unter den Bedingungen von Transport, Lagerung und Einsatz kann der vergleichsweise weichere Granulatanteil damit mechanischen Kräften ausgesetzt sein, die anteilsweise zu seiner Verkleinerung und damit zur Bildung von Staub- und Feinanteilen durch Abrieb führen.

Herkömmliche Verfahren arbeiten im allgemeinen sowohl mit festen als auch bei Raumtemperatur flüssigen Inhaltsstoffen von Wasch- oder Reinigungsmitteln; auch wässrige Lösungen und/oder Dispersionen werden als Granulierhilfsmittel oder wie im Falle der EP-B-0 486 592 als Plastifizier- und/oder Gleitmittel im breiten Umfang eingesetzt. Derartige Verfahrensweisen besitzen das Risiko, daß bereits während der Herstellung der Wasch- oder Reinigungsmittel gelartige Strukturen entstehen, die zur Löseverzögerung bei der Wiederauflösung in der wässrigen Flotte beitragen. Außerdem besitzen insbesondere die Verfahren, in denen Wasser, wässrige Lösungen oder wässrige Dispersionen als Granulierhilfsmittel eingesetzt werden, den Nachteil, daß in den meisten Fällen eine energetisch ungünstige Trocknung nachgeschaltet werden muß, um ein rieselfähiges bzw. lagerstabiles Endprodukt zu erhalten, und außerdem die häufig recht groben erhaltenen Agglomerate zerkleinert und/oder gesiebt werden müssen (siehe auch „Size Enlargement by Agglomeration“, W. Pietsch, John Wiley&Sons, 1990, Seite 180). Ein weiterer Nachteil dieser Verfahren besteht darin, daß es durch das Anlösen fester und wasserlöslicher Bestandteile insbesondere unter dem Druckeinfluß während der Extrusion zu Partikelvergrößerungen sowie zu Kristallisationen kommen kann, welche sich im allgemeinen wiederum nachteilig auf das Löseverhalten der fertigen Mittel auswirken.

Eine Methode zur Herstellung von schweren Granulaten unter Zuhilfenahme eines wäßrigen Granulierhilfsmittels stellt die zweistufige Granulierung dar, wobei zunächst in einem üblichen Mischer/Granulator noch plastische Primäragglomerate erzeugt werden, welche anschließend in Apparaten wie einem Verrunder, Rotocoater, Marumerizer etc. mit flüssigem Bindemittel und/oder Staub nachträglich behandelt und üblicherweise anschließend getrocknet werden. Die Granulation und gleichzeitige Verrundung kann beispielsweise in Wirbelschichtgranulatoren, welche eine rotierende Scheibe beinhalten, durchgeführt werden. Dabei werden feste Ausgangsmaterialien zunächst in der Wirbelschicht fluidisiert und dann mit flüssigem Bindemittel, das über tangential ausgerichtete Düsen in das Wirbelbett eingegeben wird, agglomeriert („Size Enlargement by Agglomeration“, W. Pietsch, John Wiley&Sons, 1990, Seiten 450 bis 451). Im Prinzip kann diese Methode auch für nicht-wäßrige Verfahren angewandt werden (Schmelzcoating-Verfahren), wobei dann aber der Vorteil der Apparatur, eine gleichzeitige Trocknung bewirken zu können, nicht ausgenutzt wird.

In der Fachliteratur („Size Enlargement by Agglomeration“, W. Pietsch, John Wiley&Sons, 1990, Seiten 440 bis 441) sind nur zwei Methoden zur Granulierung unter hohem Druck bekannt, welche vollkommen wasserfrei durchgeführt werden können. Es handelt sich dabei um Tablettierungen in Tablettenpressen und um Walzenkompaktierungen, wobei im letztgenannten Verfahren üblicherweise Schülpfen erzeugt werden, die nachträglich zu granularen, aber unregelmäßig geformten Produkten gebrochen werden. Aus diesem Grund werden in einigen Systemen sogenannte Prebreaker eingesetzt, um bereits das Ausgangsprodukt für den eigentlichen Granulations- bzw. Mahlschritt von der Form her einheitlicher zu gestalten. Anschließend können unerwünschte Fein- und/oder Grobkornanteile der so hergestellten Granulate abgesiebt und gegebenenfalls recycelt werden.

Die internationale Patentanmeldung WO-A-93/02176 beschreibt ein Verfahren zur Herstellung von festen Wasch- oder Reinigungsmitteln mit hohen Schüttgewichten durch Zusammenfügen fester und flüssiger Wasch- oder Reinigungsmittelrohstoffe unter gleichzeitiger oder anschließender Formgebung, wobei als feste Bestandteile beispielsweise Aniontenside und Buildersubstanzen und als flüssige Bestandteile Niotenside eingesetzt werden, wobei letztere in einem innigen Gemisch mit einem

- 5 -

Strukturbrecher wie Poly-ethylenglykol oder Polypropylenglykol oder ethoxyliertem C₈-C₁₈-Fettalkohole mit 20 bis 45 EO bereitgestellt wurden. Als flüssige nichtionische Tenside werden ethoxylierte lineare oder in 2-Stellung methylverzweigte Alkohole bevorzugt, die 8 bis 20 Kohlenstoffatome in der Kohlenstoffkette und im Durchschnitt 1 bis 15 Mol Ethylenoxid pro Mol Alkohol aufweisen. Neben den obengenannten Strukturbrechern wird auch Wasser als prinzipiell geeigneter Strukturbrecher beschrieben, dessen Einsatz aber weniger bevorzugt ist, da die Mittel während der Lagerung aufgrund der inneren Trocknung der Mittel an Wasser verarmen können und damit der erwünschte Effekt der verbesserten Lösegeschwindigkeit durch Einsatz eines Strukturbrechers nicht mehr oder nicht mehr im vollen Umfang zum Tragen käme. Gemäß der Lehre dieser internationalen Patentanmeldung können die Mischungen aus Niotensiden und Strukturbrechern, welche entweder als Lösung oder als Dispersion vorliegen, in allen bekannten Granulierverfahren eingesetzt werden, in denen separat hergestellte Compounds und/oder Rohstoffe zum Einsatz kommen. Auch der Einsatz in einem Extrusionsverfahren gemäß der internationalen Patentanmeldung WO-A-91/02047 (bzw. des europäischen Patents EP-B-0 486 592) ist möglich und sogar bevorzugt. Dementsprechend wird auch der Einsatz von wässrigen Lösungen, Pasten oder wässrigen Dispersionen nahegelegt, wobei das Wasser wie oben gesagt nicht als Strukturbrecher eingesetzt wird und üblicherweise im Anschluß an die Extrusion weggetrocknet wird. Eine Extrusion ohne Zugabe von Wasser wird nicht explizit nahegelegt; selbst im Beispielteil erfolgt zusätzlich und separat zu dem Niotensid-Strukturbrecher-Gemisch die Zugabe von wässrigen Lösungen; vor allem nennt aber dieses Dokument auch keine Verfahrensbedingungen, unter denen eine wasserfreie Extrusion durchgeführt werden kann.

Die europäische Patentanmeldung EP-A-0 337 330 beschreibt ein Verfahren zur Erhöhung des Schüttgewichts eines sprühgetrockneten Waschmittels durch Granulierung in einem Mischer unter Zugabe von nichtionischen Verbindungen. Zu diesen zählen ethoxylierte und/oder propoxylierte nichtionische Tenside wie primäre oder sekundäre Alkohole mit 8 bis 20 Kohlenstoffatomen und 2 bis 20 Mol Alkylenoxid pro Mol Alkohol, wobei insbesondere nichtionische Tenside mit 2 bis 6 EO und HLB-Werten von 11 oder weniger im Mischer zugesetzt werden. Auch Ethylenglykole und Propylenglykole können als nichtionische Verbindungen eingesetzt werden.

In der europäischen Patentanmeldung EP-A-0 711 828 wird ein Verfahren zur Herstellung von Tabletten beschrieben, wobei ein umhülltes teilchenförmiges Produkt verpreßt wird. Die Umhüllungssubstanz ist ein wasserlösliches Binde- oder Desintegrationsmittel mit Schmelztemperaturen zwischen 35 und 90 °C. Als wesentliches Merkmal wird hier jedoch angegeben, daß die Kompaktierung/Tablettierung bei Temperaturen durchgeführt werden soll, die mindestens bei 28 °C, auf jeden Fall aber unterhalb der Schmelztemperatur des Bindemittels liegen.

Aus der internationalen Patentanmeldung WO-A-96/10071 ist ein Verfahren zur Herstellung von Granulaten mit Schüttgewichten von mindestens 650 g/l und Tensidgehalten von mindestens 40 Gew.-% bekannt, wobei das Granulierverfahren in einem Schritt in einem Mischer mit hoher Scherrate bei Temperaturen zwischen Raumtemperatur und 60 °C durchgeführt wird. Als feste Einsatzstoffe dienen Partikel mit einer Teilchengröße zwischen 0,1 und 500 µm, wobei mindestens 15 Gew.-% der Teilchen eine Teilchengröße oberhalb von 50 µm aufweisen sollen, aber genügend kleine, feine Teilchen vorhanden sind, so daß eine besonders hohe Oberfläche des festen Einsatzmaterials resultiert. Als Bindemittel dienen Tensidmischungen aus Aniontensiden und Niotensiden in Gewichtsverhältnissen von 2:8 bis 8:2, welche bis zu 20 Gew.-% an Wasser aufweisen können. Als nichtionische Tenside werden primäre C₁₂-C₁₅-Alkohole mit 3 bis 7 EO angegeben. Besonders vorteilhaft sind im Rahmen des angegebenen Verfahrens Tensidmischungen, welche bis zu 20 Gew.-% Wasser enthalten, da hierdurch die Viskosität der Mischung erhöht und der Prozeß besser kontrollierbar wird. Zusätzlich kann die Tensidmischung auch Polyethylenglykole enthalten.

In der US-amerikanischen Patentschrift US 5,108,646 wird die Herstellung von Builderagglomeraten beschrieben, wobei 50 bis 75 Gew.-Teile Aluminosilikate oder kristalline Schichtsilikate mit 20 bis 35 Gew.-Teilen eines Bindemittels agglomeriert werden. Geeignete Bindemittel sind vor allem hochviskose Aniontensidpasten, welche zwischen 0 und 90 Gew.-% Wasser enthalten können. Aber auch Polymere wie Polyethylenglykole mit Molekulargewichten zwischen 1000 und 20000 kommen in Betracht, ebenso wie Mischungen aus diesen und üblichen nichtionischen Tensiden wie C₉-C₁₆-Alkoholen mit 4 bis 8 EO, solange der Schmelzbereich nicht unter 35 °C bzw. unter 45 °C beginnt. Die Agglomeration findet in einem sogenannten Intensivmischer mit einem ganz bestimmten,

relativ hohen Energieeintrag statt. Bei Energieeinträgen oberhalb der angegebenen Werte tritt eine Überagglomeration bis hin zu einer teigförmigen Masse ein, bei geringeren Energieeinträgen werden nur feinteilige Pulver oder sehr leichte Agglomerate mit einem unerwünscht breiten Kornspektrum erhalten.

Demgegenüber bestand die Aufgabe der Erfindung darin, teilchenförmige Wasch- oder Reinigungsmittel bzw. Compounds oder behandelte Rohstoffe hierfür herzustellen, welche selbst bei verringriger Oberfläche, insbesondere bei einer Kugelform (Perlenform) eine verbesserte Desintegration bei der Auflösung in der wäßrigen Flotte aufweisen. Außerdem sollte das Verfahren ökonomisch günstig sein und auf kostspielige Trocknungsschritte verzichten können.

Gegenstand der Erfindung ist daher in einer ersten Ausführungsform der Erfindung ein Verfahren zur Herstellung von teilchenförmigen Wasch- oder Reinigungsmitteln bzw. Compounds oder behandelten Rohstoffen hierfür mit Schüttgewichten oberhalb 600 g/l durch Zusammenfügen von Wasch- oder Reinigungsmittelcompounds und/oder -rohstoffen unter gleichzeitiger oder anschließender Formgebung, wobei zunächst ein Vorgemisch hergestellt, welches Einzelrohstoffe und/oder Compounds, die bei Raumtemperatur und einem Druck von 1 bar als Feststoff vorliegen und einen Schmelzpunkt bzw. Erweichungspunkt nicht unter 45 °C aufweisen, sowie gegebenenfalls bis zu 10 Gew.-% bei Temperaturen unter 45 °C und einem Druck von 1 bar flüssige nichtionische Tenside enthält, und unter Einsatz von Verdichtungskräften bei Temperaturen von mindestens 45 °C in ein Korn überführt sowie gegebenenfalls anschließend weiterverarbeitet oder aufbereitet wird. Dabei greifen die Maßgaben, daß

- das Vorgemisch im wesentlichen wasserfrei ist und
- im Vorgemisch mindestens ein Rohstoff oder Compound, der bzw. das bei einem Druck von 1 bar und Temperaturen unterhalb von 45 °C in fester Form vorliegt, unter den Verarbeitungsbedingungen aber als Schmelze vorliegt, wobei diese Schmelze als polyfunktioneller, in Wasser löslicher Binder dient, welche bei der Herstellung der Mittel sowohl die Funktion eines Gleitmittels als auch eine Klebefunktion für die festen Wasch- oder Reinigungsmittelcompounds bzw. -rohstoffe ausübt, bei der Wiederauflösung des Mittels in

wäßriger Flotte hingegen desintegrierend wirkt.

Dabei ist im Rahmen dieser Erfindung unter „im wesentlichen wasserfrei“ ein Zustand zu verstehen, bei dem der Gehalt an flüssigem, d.h. nicht in Form von Hydratwasser und/oder Konstitutionswasser vorliegendem Wasser unter 2 Gew.-%, vorzugsweise unter 1 Gew.-% und insbesondere sogar unter 0,5 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Vorgemisch, liegt. Wasser kann dementsprechend im wesentlichen nur in chemisch und/oder physikalisch gebundener Form bzw. als Bestandteil der bei Temperaturen unterhalb 45 °C bei einem Druck von 1 bar als Feststoff vorliegenden Rohstoffe bzw. Compounds, aber nicht als Flüssigkeit, Lösung oder Dispersion in das Verfahren zur Herstellung des Vorgemisches eingebracht werden. Vorteilhafterweise weist das Vorgemisch insgesamt einen Wassergehalt von nicht mehr als 15 Gew.-% auf, wobei dieses Wasser also nicht in flüssiger freier Form, sondern chemisch und/oder physikalisch gebunden vorliegt, und es insbesondere bevorzugt ist, daß der Gehalt an nicht an Zeolith und/oder an Silikaten gebundenem Wasser im festen Vorgemisch nicht mehr als 10 Gew.-%, vorzugsweise weniger als 7 Gew.-% und unter besonderer Bevorzugung maximal 2 bis 5 Gew.-% beträgt.

Unter teilchenförmigen Wasch- oder Reinigungsmitteln werden im Rahmen der Erfindung vorzugsweise solche verstanden, die keine staubförmigen Anteile und insbesondere keine Teilchengrößen unterhalb von 200 µm aufweisen. Insbesondere sind derartige Teilchengrößenverteilungen bevorzugt, welche zu mindestens 90 Gew.-% Teilchen mit einem Durchmesser von mindestens 400 µm aufweisen. In einer besonders bevorzugten Ausführungsform der Erfindung bestehen die hergestellten Wasch- oder Reinigungsmittel, Compounds oder behandelten Rohstoffe zu mindestens 70 Gew.-%, vorteilhafterweise zu mindestens 80 Gew.-% und mit besonderer Bevorzugung darüber bis hin zu 100 Gew.-% aus kugelförmigen (perlenförmigen) Teilchen mit einer Teilchengrößenverteilung, welche mindestens 80 Gew.-% Teilchen zwischen 0,8 und 2,0 mm aufweist.

Unter Wasch- oder Reinigungsmitteln werden derartige Kompositionen verstanden, die zum Waschen oder Reinigen eingesetzt werden können, ohne daß üblicherweise weitere Inhaltsstoffe zugemischt werden müssen. Ein Compound hingegen besteht aus mindestens 2 üblicherweise in Wasch- oder Reinigungsmitteln eingesetzten

Bestandteilen; Compounds werden normalerweise aber nur in Mischung mit anderen Bestandteilen, vorzugsweise zusammen mit anderen Compounds eingesetzt. Ein behandelter Rohstoff ist im Rahmen dieser Erfindung ein relativ feinteiliger Rohstoff, der durch das erfindungsgemäße Verfahren in ein gröberes Teilchen überführt wurde. Strenggenommen ist ein behandelter Rohstoff im Rahmen der Erfindung ein Compound, wenn das Behandlungsmittel ein üblicherweise in Wasch- oder Reinigungsmitteln eingesetzter Inhaltsstoff ist.

Die in dem erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzten Inhaltsstoffe können - mit Ausnahme der gegebenenfalls vorhandenen bei Temperaturen unterhalb von 45 °C und einem Druck von 1 bar flüssigen nichtionischen Tenside - separat hergestellte Compounds, aber auch Rohstoffe sein, welche pulvelförmig oder partikulär (feinteilig bis grob), auf jeden Fall aber bei Raumtemperatur und einem Druck von 1 bar in fester Form vorliegen. Als partikuläre Teilchen können beispielsweise durch Sprühtrocknung hergestellte Beads oder (Wirbelschicht-) Granulate etc. eingesetzt werden. Die Zusammensetzung der Compounds an sich ist unwesentlich für die Erfindung mit der Ausnahme des Wassergehalts, der so bemessen sein muß, daß das Vorgemisch wie oben definiert im wesentlichen wasserfrei ist und vorzugsweise nicht mehr als 10 Gew.-% an Hydratwasser und/oder Konstitutionswasser enthält. In einer bevorzugten Ausführungsform werden dabei übertrocknete Compounds in dem Vorgemisch eingesetzt. Derartige Compounds können beispielsweise durch Sprühtrocknung erhalten werden, wobei die Temperatursteuerung so geregelt ist, daß die Turmaustrittstemperaturen oberhalb von 100 °C, beispielsweise bei 110 °C oder darüber liegen. Ebenso ist es möglich, daß im Vorgemisch feste Compounds eingesetzt werden, die als Träger von Flüssigkeiten, beispielsweise flüssigen nichtionischen Tensiden oder Silikonöl und/oder Paraffinen, dienen. Diese Compounds können Wasser in dem oben angegebenen Rahmen enthalten, wobei die Compounds rieselfähig sind und auch bei höheren Temperaturen von mindestens 45 °C rieselfähig bzw. zumindest förderbar bleiben. Insbesondere ist es aber bevorzugt, daß im Vorgemisch Compounds mit maximal 10 Gew.-% und unter besonderer Bevorzugung mit maximal 7 Gew.-% Wasser, bezogen auf das Vorgemisch, eingesetzt werden. Freies Wasser, also Wasser, das nicht in irgendeiner Form an einen Feststoff gebunden ist und daher „in flüssiger Form“ vorliegt, ist vorzugsweise gar nicht im Vorgemisch enthalten, da bereits sehr geringe Mengen,

- 10 -

beispielsweise um 0,2 oder 0,5 Gew.-%, bezogen auf das Vorgemisch, ausreichen, um das an sich wasserlösliche Bindemittel anzulösen. Dies hätte zur Folge, daß der Schmelzpunkt bzw. Erweichungspunkt herabgesetzt und das Endprodukt sowohl an Rieselfähigkeit als auch an Schüttgewicht verlieren würde.

Überraschenderweise hat es sich erwiesen, daß es keineswegs gleichgültig ist, an welchen festen Rohstoff bzw. in welchem festen Compound das Wasser gebunden ist. So ist das Wasser, das an Buildersubstanzen wie Zeolith oder Silikate (Beschreibung der Substanzen siehe unten), insbesondere wenn das Wasser an Zeolith A, Zeolith P bzw. MAP und/oder Zeolith X gebunden ist, als weniger kritisch anzusehen. Hingegen ist es bevorzugt, daß Wasser, welches an andere feste Bestandteile als an die genannten Buildersubstanzen gebunden ist, vorzugsweise in Mengen von weniger als 3 Gew.-% im Vorgemisch enthalten ist. In einer Ausführungsform der Erfindung ist es daher bevorzugt, daß der Gehalt an gebundenem Wasser im Vorgemisch nicht mehr als 10 Gew.-% beträgt und/oder der Gehalt an nicht an Zeolith und/oder an Silikaten gebundenem Wasser weniger als 7 Gew.-% und insbesondere maximal 2 bis 5 Gew.-% beträgt. Dabei ist es besonders vorteilhaft, wenn das Vorgemisch gar kein Wasser enthält, das nicht an die Buildersubstanzen gebunden ist. Dies ist technisch jedoch nur schwer zu realisieren, da in der Regel durch die Rohstoffe und Compounds zumindest immer Spuren von Wasser eingeschleppt werden.

Der Gehalt der im Vorgemisch eingesetzten festen Compounds an bei Temperaturen unterhalb 45 °C nicht-wäßrigen Flüssigkeiten beträgt vorzugsweise ebenfalls bzw. zusätzlich bis zu 10 Gew.-%, vorteilhafterweise bis zu 6 Gew.-%, wiederum bezogen auf das Vorgemisch. Insbesondere werden in dem Vorgemisch feste Compounds eingesetzt, welche übliche bei Temperaturen unterhalb von 45 °C und einem Druck von 1 bar flüssige nichtionische Tenside enthalten, die nach allen bekannten Herstellungsarten - beispielsweise durch Sprühtröcknung, Granulierung oder Bedüsung von Trägerbeads - separat hergestellt wurden. Auf diese Weise können Vorgemische hergestellt werden, welche beispielsweise bis etwa 10 Gew.-%, vorzugsweise darunter, insbesondere bis maximal 8 Gew.-% und beispielsweise zwischen 1 und 5 Gew.-% an nichtionischen Tensiden, bezogen auf das fertige Mittel, zulassen.

Compounds, welche Wasser in der oben angegebenen Form enthalten und/oder als Träger für Flüssigkeiten, insbesondere für bei Raumtemperatur flüssige nichtionische Tenside dienen, also diese bei Raumtemperatur flüssigen Inhaltsstoffe enthalten und erfindungsgemäß eingesetzt werden können, weisen auf keinen Fall einen Erweichungspunkt unterhalb 45 °C auf. Ebenso weisen die separat eingesetzten Einzelrohstoffe einen Schmelzpunkt von wenigstens 45 °C auf. Vorzugsweise liegt der Schmelzpunkt bzw. der Erweichungspunkt aller im Vorgemisch eingesetzten Einzelrohstoffe und Compounds oberhalb von 45 °C und vorteilhafterweise bei mindestens 50 °C.

In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung weisen mindestens 80 Gew.-%, insbesondere mindestens 85 Gew.-% und mit besonderer Bevorzugung mindestens 90 Gew.-% der im Vorgemisch eingesetzten Compounds und Einzelrohstoffe einen wesentlich höheren Erweichungspunkt bzw. Schmelzpunkt auf als die Temperaturen, die unter den Verfahrensbedingungen erreicht werden. In der Praxis werden die Verfahrenstemperaturen schon allein aus ökonomischen Gründen nicht oberhalb von 150 °C, vorzugsweise nicht oberhalb von 120 °C liegen. Somit werden mindestens 80 Gew.-% der eingesetzten Compounds und Einzelrohstoffe einen Erweichungspunkt bzw. Schmelzpunkt oberhalb von 150 °C aufweisen. In der Regel liegt der Erweichungspunkt oder der Schmelzpunkt sogar weit oberhalb dieser Temperatur. Falls Inhaltsstoffe eingesetzt werden, die sich unter Temperatureinfluß zersetzen, beispielsweise Peroxybleichmittel wie Perborat oder Percarbonat, so liegt die Zersetzungstemperatur dieser Inhaltsstoffe bei einem Druck von 1 bar und insbesondere bei höheren Drucken, die in den erfindungsgemäßen und bevorzugten Extrusionsverfahren vorliegen, ebenfalls signifikant oberhalb von 45 °C.

Das Vorgemisch kann zusätzlich zu den festen Bestandteilen bis zu 10 Gew.-% bei Temperaturen unterhalb von 45 °C und einem Druck von 1 bar flüssige nichtionische Tenside, insbesondere die üblicherweise in Wasch- oder Reinigungsmitteln eingesetzten alkoxylierten Alkohole, wie Fettalkohole oder Oxoalkohole mit einer C-Kettenlänge zwischen 8 und 20 und insbesondere durchschnittlich 3 bis 7 Ethylenoxideinheiten pro Mol Alkohol (genauere Beschreibung siehe unten). Die Zugabe der flüssigen nichtionischen Tenside kann in den Mengen erfolgen, die noch sicherstellen, daß das Vorgemisch in rieselfähiger

Form vorliegt. Falls derartige flüssige Niotenside in das Vorgemisch eingebracht werden, so ist es bevorzugt, daß flüssige Niotenside und das desintegrierend wirkende Bindemittel getrennt voneinander in das Verfahren eingebracht werden. In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung werden die flüssigen Niotenside in einem kontinuierlichen Produktionsverfahren insbesondere mittels Düsen auf den Pulverstrom aufgebracht und von letzterem aufgesaugt.

Das Vorgemisch enthält aber auch mindestens einen Rohstoff oder mindestens ein Compound, welcher oder welches als Bindemittel dient, zwar bei Raumtemperatur fest ist, während der Verdichtung unter den Verfahrensbedingungen aber flüssig in Form einer Schmelze vorliegt. Das Bindemittel selber kann einmal geschmolzen auf das Vorgemisch aufgedüst oder zu dem Vorgemisch zugetropft werden, zum anderen hat es sich aber auch als vorteilhaft erwiesen, das Bindemittel in fester Form als Pulver in das Vorgemisch einzubringen. Der Schmelzpunkt bzw. der Erweichungspunkt liegt bei einem Druck von 1 bar bei mindestens 45 °C und (insbesondere aus ökonomischen Gründen) vorzugsweise unterhalb von 200 °C, insbesondere bis maximal 150 °C. Wird der Binder in Form einer Schmelze in das Vorgemisch eingebracht, so beträgt die Temperatur in dem Schmelzgefäß ebenfalls mehr als 45 °C bis maximal etwa 200 °C, wobei die Temperatur in dem Schmelzgefäß die Schmelztemperatur bzw. die Temperatur des Erweichungspunkts des Bindemittels bzw. der Bindemittelmischung durchaus signifikant übersteigen kann.

Die Art des geeigneten Bindemittels und die Temperatur im Verfahrensschritt der Verdichtung sind voneinander abhängig. Da es sich als vorteilhaft erwiesen hat, wenn das Bindemittel im Verfahrensschritt der Verdichtung so homogen wie möglich in dem zu verdichtenen Gut verteilt ist, müssen in dem Verfahrensschritt der Verdichtung Temperaturen vorliegen, bei denen das Bindemittel zumindest erweicht, vorzugsweise aber vollständig und nicht nur partiell in aufgeschmolzener Form vorliegt. Wird also ein Bindemittel mit hohem Schmelzpunkt bzw. hohem Erweichungspunkt gewählt, so muß in dem Verfahrensschritt der Verdichtung eine Temperatur eingestellt werden, welche das Aufschmelzen des Bindemittels sicherstellt. Hinzu kommt, daß in Abhängigkeit von der gewünschten Zusammensetzung des Endprodukts auch temperatursensitive Rohstoffe verarbeitet werden sollen können. Hier wird die obere Temperaturgrenze durch die

Zersetzungstemperatur des sensitiven Rohstoffes gegeben, wobei es bevorzugt ist, signifikant unterhalb der Zersetzungstemperatur dieses Rohstoffes zu arbeiten. Hingegen ist die untere Grenze für den Schmelzpunkt bzw. den Erweichungspunkt deshalb von so hoher Bedeutung, da bei Schmelzpunkten bzw. Erweichungspunkten unterhalb von 45 °C in der Regel ein Endprodukt erhalten wird, das schon bei Raumtemperatur und leicht erhöhten Temperaturen um 30 °C, also bei sommerlichen Temperaturen und unter Lager- bzw. Transportbedingungen zum Verkleben neigt. Als besonders vorteilhaft hat es sich erwiesen, wenn wenige Grade, beispielsweise 2 bis 20 °C, oberhalb des Schmelzpunkts bzw. oberhalb des Erweichungspunkts gearbeitet wird.

Ohne sich auf diese Theorie beschränken zu wollen, ist die Anmelderin der Ansicht, daß durch die homogene Verteilung des Bindemittels innerhalb des Vorgemisches unter den Verfahrensbedingungen der Verdichtung die festen Compounds und die gegebenenfalls vorhandenen Einzelrohstoffe derart von dem Bindemittel umschlossen und anschließend miteinander verklebt werden, daß die fertiggestellten Endprodukte nahezu genau aus diesen vielen kleinen Einzelteilchen aufgebaut sind, welche durch das Bindemittel, das die Aufgabe einer vorzugsweise dünnen Trennwand zwischen diesen Einzelteilchen übernimmt, zusammengehalten werden. In der idealisierten Form kann dabei von einer Waben-ähnlichen Struktur ausgegangen werden, wobei diese Waben mit Feststoffen (Compounds oder Einzelrohstoffen) gefüllt sind. Bei Kontakt mit Wasser, auch mit kaltem Wasser, also beispielsweise zu Beginn eines maschinellen Waschvorgangs, lösen sich bzw. zerfallen diese dünnen Trennwände nahezu augenblicklich; überraschenderweise ist dies auch dann der Fall, wenn das Bindemittel an sich bei Raumtemperatur, beispielsweise aufgrund einer Kristallstruktur, nicht schnell in Wasser löslich ist. Vorzugsweise werden jedoch derartige Bindemittel eingesetzt, welche sich in einem wie unten angegebenen Testverfahren in einer Konzentration von 8 g Bindemittel auf 1 l Wasser bei 30 °C innerhalb von 90 Sekunden nahezu vollständig lösen lassen.

Das oder die Bindemittel müssen also von der Art sein, daß die klebenden Eigenschaften auch bei Temperaturen, welche signifikant oberhalb des Schmelzpunkts bzw. des Erweichungspunktes liegen, noch erhalten bleiben. Andererseits ist es auch wesentlich für die Wahl der Art und der Menge des oder der eingesetzten Bindemittel(s), daß zwar die bindenden Eigenschaften nach dem Wiederabkühlen innerhalb des Endprodukts nicht verlo-

rengehen, der Zusammenhalt des Endprodukts somit gesichert ist, daß jedoch das Endprodukt selber unter üblichen Lager- und Transportbedingungen nicht verklebt.

Im weiteren Verlauf der Beschreibung dieser Erfindung wird einfachheitshalber nur noch von einem oder dem Bindemittel die Rede sein. Dabei soll jedoch klargestellt sein, daß an sich immer auch der Einsatz von mehreren, verschiedenen Bindemitteln und Mischungen aus verschiedenen Bindemitteln möglich ist.

In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung wird ein Bindemittel eingesetzt, daß bei Temperaturen bis maximal 130°C, vorzugsweise bis maximal 100 °C und insbesondere bis 90 °C bereits vollständig als Schmelze vorliegt. Das Bindemittel muß also je nach Verfahren und Verfahrensbedingungen ausgewählt werden oder die Verfahrensbedingungen, insbesondere die Verfahrenstemperatur, müssen - falls ein bestimmtes Bindemittel gewünscht wird - an das Bindemittel angepaßt werden.

Bevorzugte Bindemittel, die allein oder in Mischung mit anderen Bindemitteln eingesetzt werden können, sind Polyethylenglykole, 1,2-Polypropylenglykole sowie modifizierte Polyethylenglykole und Polypropylenglykole. Zu den modifizierten Polyalkylenglykolen zählen insbesondere die Sulfate und/oder die Disulfate von Polyethylenglykolen oder Polypropylenglykolen mit einer relativen Molekülmasse zwischen 600 und 12000 und insbesondere zwischen 1000 und 4000. Eine weitere Gruppe besteht aus Mono- und/oder Disuccinaten der Polyalkylenglykole, welche wiederum relative Molekülmassen zwischen 600 und 6000, vorzugsweise zwischen 1000 und 4000 aufweisen. Für eine genauere Beschreibung der modifizierten Polyalkylenglykolether wird auf die Offenbarung der internationalen Patentanmeldung WO-A-93/02176 verwiesen. Im Rahmen dieser Erfindung zählen zu Polyethylenglykolen solche Polymere, bei deren Herstellung neben Ethylenglykol ebenso C₃-C₅-Glykole sowie Glycerin und Mischungen aus diesen als Startmoleküle eingesetzt werden. Ferner werden auch ethoxylierte Derivate wie Trimethylol-propan mit 5 bis 30 EO umfaßt.

Die vorzugsweise eingesetzten Polyethylenglykole können eine lineare oder verzweigte Struktur aufweisen, wobei insbesondere lineare Polyethylenglykole bevorzugt sind.

- 15 -

Zu den insbesondere bevorzugten Polyethylenglykolen gehören solche mit relativen Molekülmassen zwischen 2000 und 12000, vorteilhafterweise um 4000, wobei Polyethylenglykole mit relativen Molekülmassen unterhalb 3500 und oberhalb 5000 insbesondere in Kombination mit Polyethylenglykolen mit einer relativen Molekülmasse um 4000 eingesetzt werden können und derartige Kombinationen vorteilhafterweise zu mehr als 50 Gew.-%, bezogen auf die gesamte Menge der Polyethylenglykole, Polyethylenglykole mit einer relativen Molekülmasse zwischen 3500 und 5000 aufweisen. Als Bindemittel können jedoch auch Polyethylenglykole eingesetzt werden, welche an sich bei Raumtemperatur und einem Druck von 1 bar in flüssigem Zustand vorliegen; hier ist vor allem von Polyethylenglykol mit einer relativen Molekülmasse von 200, 400 und 600 die Rede. Allerdings sollten diese an sich flüssigen Polyethylenglykole nur in einer Mischung mit mindestens einem weiteren Bindemittel eingesetzt werden, wobei diese Mischung wieder den erfindungsgemäßen Anforderungen genügen muß, also einen Schmelzpunkt bzw. Erweichungspunkt von mindestens oberhalb 45 °C aufweisen muß.

Zu den modifizierten Polyethylenglykolen gehören auch ein- oder mehrseitig endgruppenverschlossene Polyethylenglykole, wobei die Endgruppen vorzugsweise C₁-C₁₂-Alkylketten, die linear oder verzweigt sein können, darstellen. Insbesondere weisen die Endgruppen die Alkylketten zwischen C₁ und C₆, vor allem zwischen C₁ und C₄ auf, wobei auch Isopropyl- und Isobutyl- bzw. tert.-Butyl- durchaus mögliche Alternativen darstellen.

Einseitig endgruppenverschlossene Polyethylenglykolderivate können auch der Formel C_x(EO)_y(PO)_z genügen, wobei C_x eine Alkylkette mit einer C-Kettenlänge von 1 bis 20, y 50 bis 500 und z 0 bis 20 sein können. Für z=0 existieren Überschneidungen mit Verbindungen des vorangegangen Absatzes.

Aber auch EO-PO-Polymeren (x gleich 0) können als Bindemittel dienen.

Ebenso eignen sich als Bindemittel niedermolekulare Polyvinylpyrrolidone und Derivate von diesen mit relativen Molekülmassen bis maximal 30000. Bevorzugt sind hierbei relative Molekülmassenbereiche zwischen 3000 und 30000, beispielsweise um 10000. Polyvinylpyrrolidone werden vorzugsweise nicht als alleinige Bindemittel, sondern in

Kombination mit anderen, insbesondere in Kombination mit Polyethyenglykolen, eingesetzt.

Als geeignete weitere Bindemittel haben sich Rohstoffe erwiesen, welche als Rohstoffe an sich wasch- oder reinigungsaktive Eigenschaften aufweisen, also beispielsweise nichtionische Tenside mit Schmelzpunkten von mindestens 45 °C oder Mischungen aus nichtionischen Tensiden und anderen Bindemitteln. Zu den bevorzugten nichtionischen Tensiden gehören alkoxylierte Fett- oder Oxoalkohole, insbesondere C₁₂-C₁₈-Alkohole. Dabei haben sich Alkoxylierungsgrade, insbesondere EO pro Mol Alkohol und Mischungen aus diesen als besonders vorteilhaft erwiesen. Vor allem Fettalkohole mit durchschnittlich 18 bis 35 EO, insbesondere mit durchschnittlich 20 bis 25 EO, zeigen vorteilhafte Bindereigenschaften im Sinne der vorliegenden Erfindung. Gegebenenfalls können in Bindemittelmischungen auch ethoxylierte Alkohole mit durchschnittlich weniger EO-Einheiten pro Mol Alkohol enthalten sein, beispielsweise Talgfettalkohol mit 14 EO. Allerdings ist es bevorzugt, diese relativ niedrig ethoxylierten Alkohole nur in Mischung mit höher ethoxylierten Alkoholen einzusetzen. Vorteilhafterweise beträgt der Gehalt der Bindemittel an diesen relativ niedrig ethoxylierten Alkoholen weniger als 50 Gew.-%, insbesondere weniger als 40 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge an eingesetztem Bindemittel. Vor allem üblicherweise in Wasch- oder Reinigungsmitteln eingesetzte nichtionische Tenside wie C₁₂-C₁₈-Alkohole mit durchschnittlich 3 bis 7 EO, welche bei Raumtemperatur an sich flüssig vorliegen, sind vorzugsweise in den Bindemittelmischungen nur in den Mengen vorhanden, daß dadurch weniger als 10 Gew.-%, insbesondere weniger als 8 Gew.-% und vorteilhafterweise weniger als 2 Gew.-% dieser nichtionischen Tenside, jeweils bezogen auf das Verfahrensendprodukt, bereitgestellt werden. Wie bereits oben beschrieben ist es allerdings weniger bevorzugt, in den Bindemittelmischungen bei Raumtemperatur flüssige nichtionische Tenside einzusetzen. In einer besonders vorteilhaften Ausführungsform sind derartige nichtionische Tenside deshalb kein Bestandteil der Bindemittelmischung, da diese nicht nur den Erweichungspunkt der Mischung herabsetzen, sondern auch zur Klebrigkeit des Endprodukts beitragen können und außerdem durch ihre Neigung, beim Kontakt mit Wasser zu Vergelungen zu führen, auch dem Erfordernis der schnellen Auflösung des Bindemittels/der Trennwand im Endprodukt häufig nicht im gewünschten Umfang

genügen. Ebenso ist es nicht bevorzugt, daß übliche in Wasch- oder Reinigungsmitteln eingesetzte Aniontenside oder deren Vorstufen, die Aniontensidsäuren, in der Bindemittelmischung enthalten sind. C₁₂-C₁₈-Fettalkohole, C₁₆-C₁₈-Fettalkohole oder reiner C₁₈-Fettalkohol mit mehr als 50 EO, vorzugsweise mit etwa 80 EO, haben sich hingegen als hervorragend geeignete Bindemittel erwiesen, die allein oder in Kombination mit anderen Bindemitteln eingesetzt werden können.

Andere nichtionische Tenside, die als Bindemittel geeignet sind, stellen die nicht zu Vergelungen neigenden Fettsäuremethylesterethoxylate, insbesondere solche mit durchschnittlich 10 bis 25 EO dar (genauere Beschreibung dieser Stoffgruppe siehe unten). Besonders bevorzugte Vertreter dieser Stoffgruppe sind überwiegend auf C₁₆-C₁₈-Fettsäuren basierende Methylester, beispielsweise gehärteter Rindertalgmethylester mit durchschnittlich 12 EO oder mit durchschnittlich 20 EO.

Eine weitere Substanzklasse, die als Bindemittel im Rahmen der vorliegenden Erfindung geeignet ist, stellen ethoxylierte Fettsäuren mit 2 bis 100 EO dar, deren „Fettsäure“-Reste im Rahmen dieser Erfindung linear oder verzweigt sein können. Dabei sind vor allem derartige Ethoxylate bevorzugt, die eine eingeeigte Homologenverteilung (NRE) und/oder einen Schmelzpunkt oberhalb von 50 °C aufweisen. Derartige Fettsäureethoxylate können als alleiniges Bindemittel oder in Kombination mit anderen Bindemitteln eingesetzt werden, während die nicht-ethoxylierten Natrium- und Kaliumseifen weniger bevorzugt sind und nur in Kombination mit anderen Bindemitteln eingesetzt werden.

Ebenso sind aber auch Hydroxymischether, die gemäß der Lehre der europäischen Patentanmeldung EP-A-0 754 667 (BASF) durch Ringöffnung von Epoxiden ungesättigter Fettsäureester erhalten werden können, als Bindemittel, insbesondere in Kombination mit Polyethylenglykolen, den vorgenannten Fettsäuremethylesterethoxylaten oder den Fettsäureethoxylaten, geeignet.

Überraschenderweise haben sich auch wasserfreie gequollene Polymere, insbesondere Stärkediphosphat/Glycerin, Polyvinylpyrrolidon/Glycerin und modifizierte Cellulose/Glycerin, beispielsweise Hydroxypropylcellulose/Glycerin, als hervorragend einsetzbare Bindemittel erwiesen. Hierbei sind 5 bis 20 Gew.-%ige „Lösungen“ der

Polymere in Glycerin, insbesondere etwa 10 Gew.-%ige „Lösungen“, besonders vorteilhaft.

In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung wird als Bindemittel eine Mischung eingesetzt, welche C₁₂-C₁₈-Fettalkohol auf Basis Kokos oder Talg mit durchschnittlich 20 EO und Polyethylenglykol mit einer relativen Molekülmasse von 400 bis 4000 enthält.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der Erfindung wird als Bindemittel eine Mischung eingesetzt, welche überwiegend auf C₁₆-C₁₈-Fettsäuren basierende Methylester mit durchschnittlich 10 bis 25 EO, insbesondere gehärteten Rindertalgmethylester mit durchschnittlich 12 EO oder durchschnittlich 20 EO, und einem C₁₂-C₁₈-Fettalkohol auf Basis Kokos oder Talg mit durchschnittlich 20 EO und/oder Polyethylenglykol mit einer relativen Molekülmasse von 400 bis 4000 enthält.

Als besonders vorteilhafte Ausführungsformen der Erfindung haben sich Bindemittel erwiesen, die entweder allein auf Polyethylenglykolen mit einer relativen Molekülmasse um 4000 oder auf einer Mischung aus C₁₂-C₁₈-Fettalkohol auf Basis Kokos oder Talg mit durchschnittlich 20 EO und einem der oben beschriebenen Fettsäuremethylesterethoxylate oder auf einer Mischung aus C₁₂-C₁₈-Fettalkohol auf Basis Kokos oder Talg mit durchschnittlich 20 EO, einem der oben beschriebenen Fettsäuremethylesterethoxylate und einem Polyethylenglykol, insbesondere mit einer relativen Molekülmasse um 4000, basieren. Dabei sind Mischungen von Polyethylenglykol mit einer relativen Molekülmasse um 4000 mit den genannten Fettsäuremethylesterethoxylaten oder mit C₁₆-C₁₈-Fettalkohol mit 20 EO im Gewichtsverhältnis 1:1 oder darüber besonders bevorzugt.

Andere Rohstoffe wie Trimethylolpropylene etc (Handelsprodukte der Firma BASF, Bundesrepublik Deutschland) können zwar in Bindemittelmischungen, insbesondere in Mischung mit Polyethylenglykolen, enthalten sein; sie können jedoch nicht als alleiniges Bindemittel eingesetzt werden, da sie zwar eine bindende/klebende Funktion erfüllen, jedoch keine desintegrierende Wirkung aufweisen.

- 19 -

Außerdem können als weitere Bindemittel allein oder in Kombination mit anderen Bindemitteln auch Alkylglykoside der allgemeinen Formel RO(G)_x eingesetzt werden, in der R einen primären geradkettigen oder methylverzweigten, insbesondere in 2-Stellung methylverzweigten aliphatischen Rest mit 8 bis 22, vorzugsweise 12 bis 18 C-Atomen bedeutet und G das Symbol ist, das für eine Glykoseeinheit mit 5 oder 6 C-Atomen, vorzugsweise für Glucose, steht. Der Oligomerisierungsgrad x, der die Verteilung von Monoglykosiden und Oligoglykosiden angibt, ist eine beliebige Zahl zwischen 1 und 10; vorzugsweise liegt x bei 1,2 bis 1,4. Insbesondere sind solche Alkylglykoside geeignet, welche einen Erweichungsgrad oberhalb 80 °C und einen Schmelzpunkt oberhalb von 140 °C aufweisen. Ebenfalls geeignet sind hochkonzentrierte Compounds mit Gehalten von mindestens 70 Gew.-% Alkylglykosiden, vorzugsweise mindestens 80 Gew.-% Alkylglykosiden. Unter Einsatz hoher Scherkräfte kann die Schmelzagglomeration und insbesondere die Schmelzextrusion mit derartig hochkonzentrierten Compounds bereits bei Temperaturen durchgeführt werden, welche oberhalb des Erweichungspunkts, aber noch unterhalb der Schmelztemperatur liegen. Obwohl Alkylglykoside auch als alleinige Binder eingesetzt werden können, ist es bevorzugt, Mischungen aus Alkylglykosiden und anderen Bindemitteln einzusetzen. Insbesondere sind hier Mischungen aus Polyethylenglykolen und Alkylglykosiden, vorteilhafterweise in Gewichtsverhältnissen von 25:1 bis 1:5 unter besonderer Bevorzugung von 10:1 bis 2:1.

Ebenfalls als Bindemittel, insbesondere in Kombination mit Polyethylenglykolen und/oder Alkylglykosiden, geeignet sind Polyhydroxyfettsäureamide der Formel (I), in der R²CO für einen aliphatischen Acylrest mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen, R³ für Wasserstoff, einen Alkyl- oder Hydroxyalkylrest mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen und [Z] für einen linearen oder verzweigten Polyhydroxyalkylrest mit 3 bis 10 Kohlenstoffatomen und 3 bis 10 Hydroxylgruppen steht.



Vorzugsweise leiten sich die Polyhydroxyfettsäureamide von reduzierenden Zuckern mit 5 oder 6 Kohlenstoffatomen, insbesondere von der Glucose ab.

Zur Gruppe der Polyhydroxyfettsäureamide gehören auch Verbindungen der Formel (II),



in der R^3 für einen linearen oder verzweigten Alkyl- oder Alkenylrest mit 7 bis 12 Kohlenstoffatomen, R^4 für einen linearen, verzweigten oder cyclischen Alkylrest oder einen Arylrest mit 2 bis 8 Kohlenstoffatomen und R^5 für einen linearen, verzweigten oder cyclischen Alkylrest oder einen Arylrest oder einen Oxy-Alkylrest mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen steht, wobei C₁-C₄-Alkyl- oder Phenylreste bevorzugt sind, und [Z] für einen linearen Polyhydroxyalkylrest, dessen Alkylkette mit mindestens zwei Hydroxylgruppen substituiert ist, oder alkoxylierte, vorzugsweise ethoxylierte oder propoxylierte Derivate dieses Restes steht. [Z] wird auch hier vorzugsweise durch reduktive Aminierung eines Zuckers wie Glucose, Fructose, Maltose, Lactose, Galactose, Mannose oder Xylose erhalten. Die N-Alkoxy- oder N-Aryloxy-substituierten Verbindungen können dann beispielsweise nach der Lehre der internationalen Patentanmeldung WO-A-95/07331 durch Umsetzung mit Fettsäuremethylestern in Gegenwart eines Alkoxids als Katalysator in die gewünschten Polyhydroxyfettsäureamide überführt werden. Besonders bevorzugte Glucamide schmelzen bereits bei 95 bis 105 °C. Aber auch hier - wie bei den Alkylglykosiden - reichen im erfindungsgemäßen Verfahren normalerweise Arbeitstemperaturen aus, welche oberhalb der Erweichungstemperatur, aber unterhalb der Schmelztemperatur liegen.

Der Gehalt an Bindemittel bzw. Bindemitteln im Vorgemisch beträgt vorzugsweise mindestens 2 Gew.-%, aber weniger als 15 Gew.-%, insbesondere weniger als 10 Gew.-% unter besonderer Bevorzugung von 3 bis 6 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Vorgemisch. Insbesondere die wasserfrei gequollenen Polymere werden in Mengen unterhalb 10

Gew.-%, vorteilhafterweise in Mengen von 4 bis 8 Gew.-%, unter Bevorzugung von 5 bis 6 Gew.-%, eingesetzt.

In einer bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens werden die Feststoffe zur Herstellung des festen und rieselfähigen Vorgemisches zunächst bei Raumtemperatur bis leicht erhöhten Temperaturen, die vorzugsweise unterhalb der Schmelztemperatur bzw. des Erweichungspunkts des Bindemittels liegen und insbesondere bei Temperaturen bis 35 °C in einer üblichen Misch- und/oder Granuliervorrichtung miteinander vermischt. Zu diesen Feststoffen gehören auch solche, welche gemäß dem europäischen Patent EP-B-0 486 592 als Plastifizier- und/oder Gleitmittel dienen können. Hierzu zählen insbesondere Aniontenside wie Alkylbenzolsulfonate und/oder (Fett-)Alkylsulfate, aber auch Polymere wie polymere Polycarboxylate. Eine genauere Beschreibung der möglichen Aniontenside und Polymere erfolgt später in der Auflistung der möglichen Inhaltsstoffe. Die Funktion eines Gleitmittels kann zusätzlich auch von dem Bindemittel oder den Bindemitteln bzw. den Bindemittelmischungen wahrgenommen werden.

Die Bindemittel werden vorzugsweise als letzte Komponente zugemischt. Ihre Zugabe kann, wie oben bereits dargelegt, als Feststoff, also bei einer Verarbeitungstemperatur, die unterhalb ihres Schmelzpunktes bzw. ihres Erweichungspunkts liegt, oder als Schmelze erfolgen. Vorteilhafterweise wird aber die Zumischung unter derartigen Bedingungen durchgeführt, daß eine möglichst gleichmäßige, homogene Verteilung des Bindemittels in dem Feststoffgemisch erreicht wird. Bei sehr feinteiligen Bindemitteln kann dies bei Temperaturen unterhalb 40 °C, beispielsweise bei Temperaturen des Bindemittels zwischen 15 und 30 °C bewerkstelligt werden. Vorteilhafterweise weist das Bindemittel aber Temperaturen auf, bei denen es bereits in Form einer Schmelze, also oberhalb des Erweichungspunkts, insbesondere in Form einer vollständigen Schmelze, vorliegt. Bevorzugte Temperaturen der Schmelze liegen bei 60 bis 150 °C unter besonderer Bevorzugung des Temperaturbereichs von 80 bis 120 °C. Während des Mischvorgangs, der bei Raumtemperatur bis leicht erhöhte Temperatur, aber unterhalb des Erweichungspunkts bzw. des Schmelzpunkts des Bindemittels erfolgt, erstarrt die Schmelze nahezu augenblicklich, und das Vorgemisch liegt erfindungsgemäß in fester, rieselfähiger Form vor. Der Mischvorgang wird vorteilhafterweise auf jeden Fall solange

fortgesetzt, bis die Schmelze erstarrt ist und das Vorgemisch in fester, rieselfähiger Form vorliegt.

Das Zusammenfügen der Wasch- oder Reinigungsmittelcompounds und/oder -rohstoffe unter gleichzeitiger oder anschließender Formgebung kann durch übliche Verfahren, in denen Verdichtungs Kräfte aufgewandt werden wie Granulieren, Kompaktieren, beispielsweise Walzenkompaktieren oder Extrudieren, oder Tablettieren, gegebenenfalls unter Zusatz üblicher Sprengmittel, und Pelletieren erfolgen. Dabei können als vorgefertigte Compounds im Vorgemisch auch sprühgetrocknete Granulate eingesetzt werden, die Erfindung ist darauf jedoch keineswegs beschränkt. Vielmehr bietet sich das erfindungsgemäß Verfahren an, keine sprühgetrockneten Granulate einzusetzen, da auch sehr feinteilige Rohstoffe mit staubförmigen Anteilen problemlos erfindungsgemäß verarbeitet werden können, ohne vorher vorcompoundiert, beispielsweise sprühgetrocknet zu werden.

Der eigentliche Granulierungs-, Kompaktierungs-, Tablettierungs-, Pelletierungs- oder Extrusionsvorgang erfolgt erfindungsgemäß bei Verarbeitungstemperaturen, die zumindest im Verdichtungsschritt mindestens der Temperatur des Erweichungspunkts, wenn nicht sogar der Temperatur des Schmelzpunkts des Bindemittels entsprechen. In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung liegt die Verfahrenstemperatur signifikant über dem Schmelzpunkt bzw. oberhalb der Temperatur, bei der das Bindemittel als Schmelze vorliegt. Insbesondere ist es aber bevorzugt, daß die Verfahrenstemperatur im Verdichtungsschritt nicht mehr als 20 °C über der Schmelztemperatur bzw. der oberen Grenze des Schmelzbereichs des Bindemittels liegt. Zwar ist es technisch durchaus möglich, auch noch höhere Temperaturen einzustellen; es hat sich aber gezeigt, daß eine Temperaturdifferenz zur Schmelztemperatur bzw. zur Erweichungstemperatur des Bindemittels von 20 °C im allgemeinen durchaus ausreichend ist und noch höhere Temperaturen keine zusätzlichen Vorteile bewirken. Deshalb ist es - insbesondere auch aus energetischen Gründen - besonders bevorzugt, zwar oberhalb, jedoch so nah wie möglich am Schmelzpunkt bzw. an der oberen Temperaturgrenze des Schmelzbereichs des Bindemittels zu arbeiten. Eine derartige Temperaturlösung besitzt den weiteren Vorteil, daß auch thermisch empfindliche Rohstoffe, beispielsweise Peroxybleichmittel wie Perborat und/oder Percarbonat, aber auch Enzyme, zunehmend ohne gravierende

Aktivsubstanzverluste verarbeitet werden können. Die Möglichkeit der genauen Temperatursteuerung des Binders insbesondere im entscheidenden Schritt der Verdichtung, also zwischen der Vermischung/Homogenisierung des Vorgemisches und der Formgebung, erlaubt eine energetisch sehr günstige und für die temperaturempfindlichen Bestandteile des Vorgemisches extrem schonende Verfahrensführung, da das Vorgemisch nur für kurze Zeit den höheren Temperaturen ausgesetzt ist. Vorzugsweise liegt die Dauer der Temperatureinwirkung zwischen 10 Sekunden und maximal 5 Minuten, insbesondere beträgt sie maximal 3 Minuten.

Die im wesentlichen wasserfreie Verfahrensführung ermöglicht nicht nur, daß Peroxybleichmittel ohne Aktivitätsverluste verarbeitet werden können, es wird hierdurch auch ermöglicht, Peroxybleichmittel und Bleichaktivatoren (genau Beschreibung siehe unten) gemeinsam zu verarbeiten, ohne gravierende Aktivitätsverluste befürchten zu müssen.

In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung wird das erfindungsgemäße Verfahren mittels einer Extrusion durchgeführt, wie sie beispielsweise in dem europäischen Patent EP-B-0 486 592 oder den internationalen Patentanmeldungen WO-A-93/02176 und WO-A-94/09111 beschrieben werden. Dabei wird ein festes Vorgemisch unter Druck strangförmig verpreßt und der Strang nach Austritt aus der Lochform mittels einer Schneidevorrichtung auf die vorbestimmbare Granulatdimension zugeschnitten. Das homogene und feste Vorgemisch enthält ein Plastifizier- und/oder Gleitmittel, welches bewirkt, daß das Vorgemisch unter dem Druck bzw. unter dem Eintrag spezifischer Arbeit plastisch erweicht und extrudierbar wird. Bevorzugte Plastifizier- und/oder Gleitmittel sind Tenside und/oder Polymere, die im Rahmen der nun vorliegenden Erfindung mit Ausnahme der obengenannten nichtionischen Tenside jedoch nicht in flüssiger und insbesondere nicht in wässriger, sondern in fester Form in das Vorgemisch eingebracht werden.

Zur Erläuterung des eigentlichen Extrusionsverfahrens wird hiermit ausdrücklich auf die obengenannten Patente und Patentanmeldungen verwiesen. In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung wird dabei das Vorgemisch vorzugsweise kontinuierlich einem Planetwalzenextruder oder einem 2-Wellen-Extruder bzw. 2-Schnecken-Extruder

mit gleichlaufender oder gegenlaufender Schneckenführung zugeführt, dessen Gehäuse und dessen Extruder-Granulierkopf auf die vorbestimmte Extrudertemperatur aufgeheizt sein können. Unter der Schereinwirkung der Extruderschnecken wird das Vorgemisch unter Druck, der vorzugsweise mindestens 25 bar beträgt, bei extrem hohen Durchsätzen in Abhängigkeit von dem eingesetzten Apparat aber auch darunter liegen kann, verdichtet, plastifiziert, in Form feiner Stränge durch die Lochdüsenplatte im Extruderkopf extrudiert und schließlich das Extrudat mittels eines rotierenden Abschlagmessers vorzugsweise zu etwa kugelförmigen bis zylindrischen Granulatkörnern verkleinert. Der Lochdurchmesser der Lochdüsenplatte und die Strangschnittlänge werden dabei auf die gewählte Granulatdimension abgestimmt. In dieser Ausführungsform gelingt die Herstellung von Granulaten einer im wesentlichen gleichmäßig vorherbestimmbaren Teilchengröße, wobei im einzelnen die absoluten Teilchengrößen dem beabsichtigten Einsatzzweck angepaßt sein können. Im allgemeinen werden Teilchendurchmesser bis höchstens 0,8 cm bevorzugt. Wichtige Ausführungsformen sehen hier die Herstellung von einheitlichen Granulaten im Millimeterbereich, beispielsweise im Bereich von 0,5 bis 5 mm und insbesondere im Bereich von etwa 0,8 bis 3 mm vor. Das Länge/Durchmesser-Verhältnis der abgeschlagenen primären Granulate liegt dabei in einer wichtigen Ausführungsform im Bereich von etwa 1:1 bis etwa 3:1. Weiterhin ist es bevorzugt, das noch plastische Primärgranulat einem weiteren formgebenden Verarbeitungsschritt zuzuführen; dabei werden am Rohextrudat vorliegende Kanten abgerundet, so daß letztlich kugelförmig bis annähernd kugelförmige Extrudatkörper erhalten werden können. Falls gewünscht können in dieser Stufe geringe Mengen an Trockenpulver, beispielsweise Zeolithpulver wie Zeolith NaA-Pulver, mitverwendet werden. Diese Formgebung kann in marktgängigen Rondiergeräten erfolgen. Dabei ist darauf zu achten, daß in dieser Stufe nur geringe Mengen an Feinkornanteil entstehen. Eine Trocknung, welche in den obengenannten Dokumenten des Standes der Technik als bevorzugte Ausführungsform beschrieben wird, erübrigt sich aber im Rahmen der vorliegenden Erfindung, da das Verfahren erfindungsgemäß im wesentlichen wasserfrei, also ohne die Zugabe von freiem, nicht-gebundenem Wasser erfolgt.

Alternativ können Extrusionen/Verpressungen auch in Niedrigdruckextrudern, in der Kahl-Presse oder im Bextruder durchgeführt werden.

- 25 -

In einer besonders bevorzugten Ausführungsform sieht die Erfindung nun vor, daß die Temperaturlleitung im Übergangsbereich der Schnecke, des Vorverteilers und der Düsenplatte derart gestaltet ist, daß die Schmelztemperatur des Bindemittels bzw. die obere Grenze des Schmelzbereichs des Bindemittels zumindest erreicht, vorzugsweise aber überschritten wird. Dabei liegt die Dauer der Temperatureinwirkung im Kompressionsbereich der Extrusion vorzugsweise unterhalb von 2 Minuten und insbesondere in einem Bereich zwischen 30 Sekunden und 1 Minute.

Die niedrigen Verweilzeiten einhergehend mit der wasserfreien Verfahrensführung ermöglichen es, daß Peroxybleichmittel gegebenenfalls sogar gemeinsam mit Bleichaktivatoren auch bei höheren Temperaturen extrudiert werden können, ohne gravierende Aktivitätsverluste zu erleiden.

In einer besonders vorteilhaften Ausführungsform der Erfindung weist das eingesetzte Bindemittel eine Schmelztemperatur bzw. einen Schmelzbereich bis 75 °C auf; Verfahrenstemperaturen, welche maximal 10 °C und insbesondere maximal 5 °C oberhalb der Schmelztemperatur bzw. der oberen Temperaturgrenze des Schmelzbereichs des Bindemittels liegen, haben sich dann als besonders günstig erwiesen.

Unter diesen Verfahrensbedingungen übt das Bindemittel zusätzlich zu den bisher genannten Wirkungsweisen auch noch die Funktion eines Gleitmittels aus und verhindert oder verringert zumindest das Anstehen von Anklebungen an Apparatewänden und Verdichtungswerkzeugen. Dies gilt nicht nur für die Verarbeitung im Extruder, sondern gleichermaßen auch für die Verarbeitung beispielsweise in kontinuierlich arbeitenden Mischern/Granulatoren oder Walzen.

Das verdichtete Gut weist direkt nach dem Austritt aus dem Herstellungsapparat vorzugsweise Temperaturen nicht oberhalb von 80 °C auf, wobei Temperaturen zwischen 35 und 75 °C besonders bevorzugt sind. Es hat sich herausgestellt, daß Austrittstemperaturen - vor allem im Extrusionsverfahren - von 40 bis 70 °C, beispielsweise bis 60 °C, besonders vorteilhaft sind.

Ebenso wie im Extrusionsverfahren ist es auch in den anderen Herstellungsverfahren bevorzugt, die entstandenen Primärgranulate/Kompaktate einem weiteren formgebenden Verarbeitungsschritt zuzuführen, insbesondere einer Verrundung zuzuführen, so daß letztlich kugelförmig bis annähernd kugelförmige (perlenförmige) Körner erhalten werden können.

Es ist das Wesen einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung, daß die Teilchengrößenverteilung des Vorgemisches wesentlich breiter angelegt ist als die des erfindungsgemäß hergestellten und erfindungsgemäßen Endprodukts. Dabei kann das Vorgemisch wesentlich größere Feinkornanteile, ja sogar Staubanteile, gegebenenfalls auch grobkörnigere Anteile enthalten, wobei es jedoch bevorzugt ist, daß ein Vorgemisch mit relativ breiter Teilchengrößenverteilung und relativ hohen Anteilen an Feinkorn in ein Endprodukt mit relativ enger Teilchengrößenverteilung und relativ geringen Anteilen an Feinkorn überführt wird.

Dadurch, daß das erfindungsgemäße Verfahren im wesentlichen wasserfrei - d.h. mit Ausnahme von Wassergehalten („Verunreinigungen“) der eingesetzten festen Rohstoffe wasserfrei - durchgeführt wird, ist nicht nur die Gefahr der Vergelung der tensidischen Rohstoffe bereits im Herstellungsprozeß minimiert bis ausgeschlossen, zusätzlich wird auch ein ökologisch wertvolles Verfahren bereitgestellt, da durch den Verzicht auf einen nachfolgenden Trocknungsschritt nicht nur Energie gespart wird sondern auch Emissionen, wie sie überwiegend bei herkömmlichen Trocknungsarten auftreten, vermieden werden können.

Es hat sich herausgestellt, daß das Wiederauflöseverhalten von erfindungsgemäß hergestellten Wasch- oder Reinigungsmitteln im Gegensatz zu herkömmlich hergestellten Mitteln jetzt im wesentlichen nur noch von dem Löseverhalten der Einzelkomponenten abhängig ist; je mehr Komponenten enthalten sind, die relativ schnell löslich sind, desto schneller sind auch die fertigen Mittel löslich; je mehr relativ langsam lösliche Komponenten enthalten sind, desto langsamer lösen sich auch die Mittel. Unerwünschte Interaktionen während der Wiederauflösung wie Gelierungen etc. spielen bei dem erfindungsgemäßen Verfahren auch bei Wasch- oder Reinigungsmitteln mit sehr hohen Dichten, beispielsweise oberhalb von 750 und 800 g/l, offensichtlich keine Rolle mehr. Die

- 27 -

so hergestellten Mittel, Compounds und behandelten Rohstoffe weisen damit eine verbesserte Lösegeschwindigkeit gegenüber derartigen Mitteln, Compounds und behandelten Rohstoffen auf, welche zwar dieselbe Endzusammensetzung aufweisen, aber nicht nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellt wurden, also nicht mittels einer Schmelze unter wasserfreien Bedingungen hergestellt wurden.

Dementsprechend ist ein weiterer Gegenstand der Erfindung ein teilchenförmiges Wasch- oder Reinigungsmittel, das nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellt wurde und dessen Löseverhalten nur noch von dem Löseverhalten der eingesetzten Einzelrohstoffe und Compounds abhängig ist. Ohne sich auf diese Theorie beschränken zu wollen, geht die Anmelderin davon aus, daß dieses besondere Löseverhalten durch eine Waben-ähnliche Struktur der Teilchen bewirkt wird, wobei diese Waben mit Feststoff gefüllt sind.

In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung wird ein granulares oder extrudiertes Waschmittel bereitgestellt, das zu mindestens 80 Gew.-% aus erfindungsgemäß hergestellten Compounds und/oder behandelten Rohstoffen besteht. Insbesondere besteht ein granulares oder extrudiertes Waschmittel zu mindestens 80 Gew.-% aus einem erfindungsgemäß hergestellten Basisgranulat oder Basisextrudat. Die restlichen Bestandteile können nach jedem bekannten Verfahren hergestellt und zugemischt werden sein. Dabei ist es jedoch bevorzugt, daß auch diese restlichen Bestandteile, welche Compounds und/oder behandelte Rohstoffe sein können, nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellt wurden. Insbesondere wird dadurch ermöglicht, Basisgranulate und restliche Bestandteile mit angenähert gleicher Rieselfähigkeit, Schüttgewicht, Größe und Teilchengrößenverteilung herzustellen.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung sind erfindungsgemäß hergestellte Compounds und behandelte Rohstoffe, beispielsweise Buildergranulate(-extrudate), Bleichaktivatorgranulate(-extrudate) oder Enzymgranulate(-extrudate). Insbesondere behandelte Rohstoffe zeigen eine erstaunlich hohe Lösegeschwindigkeit in Wasser, vor allem dann, wenn der Rohstoff an sich in sehr fein verteilter, gegebenenfalls gemahlener Form eingesetzt wurde.

Mit besonderer Bevorzugung werden Basisgranulate, Compounds und behandelte Rohstoffe bereitgestellt, welche Kugelform bzw. Perlenform aufweisen.

Überraschenderweise weisen die erfindungsgemäß hergestellten Verfahrensendprodukte ein sehr hohes Schüttgewicht auf. Das Schüttgewicht liegt vorzugsweise oberhalb von 700 g/l, insbesondere zwischen 750 und 1000 g/l. Selbst wenn die Extrudate mit anderen Inhaltsstoffen, welche niedrigere Schüttgewichte aufweisen, aufbereitet werden, sinkt das Schüttgewicht des Endprodukts nicht in dem Umfang, wie es normalerweise erwartet worden wäre. Es wird vermutet, daß angenähert kugelförmige Mittel und insbesondere Extrudate, die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellt wurden, eher der Idealgestalt einer Kugel mit glatter, „verschmierter“ Oberfläche ähneln als die nach herkömmlichen und insbesondere wäßrigen Verfahren hergestellten Mittel und Extrudate. Dadurch wird eine bessere Raumausfüllung erreicht, die zu einem höheren Schüttgewicht führt, selbst wenn Komponenten zugemischt werden, die weder Kugelstruktur noch ein derart hohes Schüttgewicht aufweisen.

Die erhaltenen teilchenförmigen Verfahrensendprodukte können entweder direkt als Wasch- oder Reinigungsmittel eingesetzt oder zuvor nach üblichen Methoden nachbehandelt und/oder aufbereitet werden. Zu den üblichen Nachbehandlungen zählen beispielsweise Abpuderungen mit feinteiligen Inhaltsstoffen von Wasch- oder Reinigungsmitteln, wodurch das Schüttgewicht im allgemeinen weiter erhöht wird. Eine bevorzugte Nachbehandlung stellt jedoch auch die Verfahrensweise gemäß den deutschen Patentanmeldungen DE-A-195 24 287 und DE-A-195 47 457 dar, wobei staubförmige oder zumindest feinteilige Inhaltsstoffe (die sogenannten Feinanteile) an die erfindungsgemäß hergestellten teilchenförmigen Verfahrensendprodukte, welche als Kern dienen, angeklebt werden und somit Mittel entstehen, welche diese sogenannten Feinanteile als Außenhülle aufweisen. Vorteilhafterweise geschieht dies wiederum durch eine Schmelzagglomeration, wobei dieselben Bindemittel wie in dem erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzt werden können. Zur Schmelzagglomeration der Feinanteile an die erfindungsgemäß und erfindungsgemäß hergestellten Basisgranulate wird ausdrücklich auf die Offenbarung in den deutschen Patentanmeldungen DE-A-195 24 287 und DE-A-195 47 457 verwiesen.

Unter Aufbereitung wird im allgemeinen verstanden, daß die erfindungsgemäß hergestellten teilchenförmigen Verfahrensendprodukte als Compound dienen, zu denen andere Inhaltsstoffe, gegebenenfalls auch andere Compounds zugemischt werden. Hier sei auf die Beschreibungen der zitierten Patentanmeldungen und Patentschriften, insbesondere also auf das europäischen Patent EP-B-0 486 592 sowie die deutschen Patentanmeldungen DE-A-195 19 139, DE-A-195 24 287 und DE-A-195 47 457 verwiesen. Neben Enzymen, Bleichaktivatoren und Schauminhibitoren werden vor allem Salze wie Silikate (kristallin oder amorph) einschließlich Metasilikat, Carbonat, Bicarbonat, Sulfat, Bisulfat, Citrat oder andere Polycarboxylate, aber auch organische Säuren wie Citronensäure (s. unten) in der Aufbereitung zugemischt. Dabei ist es insbesondere bevorzugt, daß die Zumischkomponenten in granularer Form und mit einer Teilchengrößenverteilung eingesetzt werden, die auf die Teilchengrößenverteilung der erfindungsgemäß hergestellten Mittel und Compounds abgestimmt ist.

Es folgt nun eine detaillierte Beschreibung der möglichen Inhaltsstoffe der erfindungsgemäßen Mittel und der in dem erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzten Bestandteile.

Wichtige Inhaltsstoffe der erfindungsgemäßen Mittel und Inhaltsstoffe, die in dem erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzt werden, sind Tenside, insbesondere Aniontenside, die wenigstens in Mengen von 0,5 Gew.-% in den erfindungsgemäßen Mitteln bzw. erfindungsgemäß hergestellten Mitteln enthalten sein sollten. Hierzu zählen insbesondere Sulfonate und Sulfate, aber auch Seifen.

Als Tenside vom Sulfonat-Typ kommen vorzugsweise C₉-C₁₃-Alkylibenzolsulfonate, Olefinsulfonate, d.h. Gemische aus Alken- und Hydroxyalkansulfonaten sowie Disulfonaten, wie man sie beispielsweise aus C₁₂-C₁₈-Monoolefinen mit end- oder innenständiger Doppelbindung durch Sulfonieren mit gasförmigem Schwefeltrioxid und anschließende alkalische oder saure Hydrolyse der Sulfonierungsprodukte erhält, in Betracht.

- 30 -

Geeignet sind auch Alkansulfonate, die aus C₁₂-C₁₈-Alkanen beispielsweise durch Sulfochlorierung oder Sulfoxidation mit anschließender Hydrolyse bzw. Neutralisation gewonnen werden.

Geeignet sind auch die Ester von α-Sulfofettsäuren (Estersulfonate), z.B. die α-sulfonierte Methylester der hydrierten Kokos-, Palmkern- oder Talgfettsäuren, die durch α-Sulfonierung der Methylester von Fettsäuren pflanzlichen und/oder tierischen Ursprungs mit 8 bis 20 C-Atomen im Fettsäuremolekül und nachfolgende Neutralisation zu wasserlöslichen Mono-Salzen hergestellt werden, in Betracht. Vorzugsweise handelt es sich hierbei um die α-sulfonierte Ester der hydrierten Kokos-, Palm-, Palmkern- oder Talgfettsäuren, wobei auch Sulfonierungsprodukte von ungesättigten Fettsäuren, beispielsweise Ölsäure, in geringen Mengen, vorzugsweise in Mengen nicht oberhalb etwa 2 bis 3 Gew.-%, vorhanden sein können. Insbesondere sind α-Sulfofettsäurealkylester bevorzugt, die eine Alkylkette mit nicht mehr als 4 C-Atomen in der Estergruppe aufweisen, beispielsweise Methylester, Ethylester, Propylester und Butylester. Mit besonderem Vorteil werden die Methylester der α-Sulfofettsäuren (MES), aber auch deren verseifte Disalze eingesetzt.

Weitere geeignete Anionentenside sind sulfierte Fettsäureglycerinester, welche Mono-, Di- und Triester sowie deren Gemische darstellen, wie sie bei der Herstellung durch Veresterung durch ein Monoglycerin mit 1 bis 3 Mol Fettsäure oder bei der Umesterung von Triglyceriden mit 0,3 bis 2 Mol Glycerin erhalten werden.

Als Alk(en)ylysulfate werden die Alkali- und insbesondere die Natriumsalze der Schwefelsäurehalbester der C₁₂-C₁₈-Fettalkohole beispielsweise aus Kokosfettalkohol, Talgfettalkohol, Lauryl-, Myristyl-, Cetyl- oder Stearylalkohol oder der C₁₀-C₂₀-Oxoalkohole und diejenigen Halbester sekundärer Alkohole dieser Kettenlänge bevorzugt. Weiterhin bevorzugt sind Alk(en)ylysulfate der genannten Kettenlänge, welche einen synthetischen, auf petrochemischer Basis hergestellten geradkettigen Alkyrest enthalten, die ein analoges Abbauverhalten besitzen wie die adäquaten Verbindungen auf der Basis von fettchemischen Rohstoffen. Aus waschtechnischem Interesse sind C₁₂-C₁₆-Alkylsulfate und C₁₂-C₁₅-Alkylsulfate sowie C₁₄-C₁₅-Alkylsulfate insbesondere bevorzugt. Auch 2,3-Alkylsulfate, welche beispielsweise gemäß den US-Patentschriften 3,234,258 oder

- 31 -

5,075,041 hergestellt werden und als Handelsprodukte der Shell Oil Company unter dem Namen DAN^(R) erhalten werden können, sind geeignete Aniontenside.

Auch die Schwefelsäuremonoester der mit 1 bis 6 Mol Ethylenoxid ethoxylierten geradkettigen oder verzweigten C₇-C₂₁-Alkohole, wie 2-Methylverzweigte C₉-C₁₁-Alkohole mit im Durchschnitt 3,5 Mol Ethylenoxid (EO) oder C₁₂-C₁₆-Fettalkohole mit 1 bis 4 EO, sind geeignet. Sie werden in Waschmitteln aufgrund ihres hohen Schaumverhaltens nur in relativ geringen Mengen, beispielsweise in Mengen von 1 bis 5 Gew.-%, eingesetzt.

Bevorzugte Aniontenside sind auch die Salze der Alkylsulfobernsteinsäure, die auch als Sulfosuccinate oder als Sulfobernsteinsäureester bezeichnet werden und die Monoester und/oder Diester der Sulfobernsteinsäure mit Alkoholen, vorzugsweise Fettalkoholen und insbesondere ethoxylierten Fettalkoholen darstellen. Bevorzugte Sulfosuccinate enthalten C₈- bis C₁₆-Fettalkoholreste oder Mischungen aus diesen. Insbesondere bevorzugte Sulfosuccinate enthalten einen Fettalkoholrest, der sich von ethoxylierten Fettalkoholen ableitet, die für sich betrachtet nichtionische Tenside darstellen (Beschreibung siehe unten). Dabei sind wiederum Sulfosuccinate, deren Fettalkohol-Reste sich von ethoxylierten Fettalkoholen mit eingeengter Homologenverteilung ableiten, besonders bevorzugt. Ebenso ist es auch möglich, Alk(en)ybernsteinsäure mit vorzugsweise 8 bis 18 Kohlenstoffatomen in der Alk(en)ykkette oder deren Salze einzusetzen.

Als weitere anionische Tenside kommen Fettsäure-Derivate von Aminosäuren, beispielsweise von N-Methyltaurin (Tauride) und/oder von N-Methylglycin (Sarkoside) in Betracht. Insbesondere bevorzugt sind dabei die Sarkoside bzw. die Sarkosinate und hier vor allem Sarkosinate von höheren und gegebenenfalls einfach oder mehrfach ungesättigten Fettsäuren wie Oleylsarkosinat.

Als weitere anionische Tenside kommen insbesondere Seifen, vorzugsweise in Mengen von 0,2 bis 5 Gew.-%, in Betracht. Geeignet sind insbesondere gesättigte Fettsäureseifen, wie die Salze der Laurinsäure, Myristinsäure, Palmitinsäure, Stearinsäure, hydrierten Erucasäure und Behensäure sowie insbesondere aus natürlichen Fettsäuren, z.B. Kokos-, Palmkern- oder Talgfettsäuren, abgeleitete Seifengemische. Zusammen mit diesen Seifen

oder als Ersatzmittel für Seifen können auch die bekannten Alkenylbernsteinsäuresalze eingesetzt werden.

Die anionischen Tenside (und Seifen) können in Form ihrer Natrium-, Kalium- oder Ammoniumsalze sowie als lösliche Salze organischer Basen, wie Mono-, Di- oder Triethanolamin, vorliegen. Vorzugsweise liegen die anionischen Tenside in Form ihrer Natrium- oder Kaliumsalze, insbesondere in Form der Natriumsalze vor.

Die anionischen Tenside sind in den erfindungsgemäßen Mitteln bzw. werden in dem erfindungsgemäßen Verfahren vorzugsweise in Mengen von 1 bis 30 Gew.-% und insbesondere in Mengen von 5 bis 25 Gew.-% enthalten bzw. eingesetzt.

Neben den anionischen Tensiden und den kationischen, zwitterionischen und amphoteren Tensiden, sind vor allem nichtionische Tenside bevorzugt.

Als nichtionische Tenside werden vorzugsweise alkoxylierte, vorteilhafterweise ethoxylierte, insbesondere primäre Alkohole mit vorzugsweise 8 bis 18 C-Atomen und durchschnittlich 1 bis 12 Mol Ethylenoxid (EO) pro Mol Alkohol eingesetzt, in denen der Alkoholrest linear oder bevorzugt in 2-Stellung methylverzweigt sein kann bzw. lineare und methylverzweigte Reste im Gemisch enthalten kann, so wie sie üblicherweise in Oxoalkoholresten vorliegen. Insbesondere sind jedoch Alkoholethoxylate mit linearen Resten aus Alkoholen nativen Ursprungs mit 12 bis 18 C-Atomen, z.B. aus Kokos-, Palm-, Talgfett- oder Oleylalkohol, und durchschnittlich 2 bis 8 EO pro Mol Alkohol bevorzugt. Zu den bevorzugten ethoxylierten Alkoholen gehören beispielsweise C₁₂-C₁₄-Alkohole mit 3 EO oder 4 EO, C₉-C₁₁-Alkohole mit 7 EO, C₁₃-C₁₅-Alkohole mit 3 EO, 5 EO, 7 EO oder 8 EO, C₁₂-C₁₈-Alkohole mit 3 EO, 5 EO oder 7 EO und Mischungen aus diesen, wie Mischungen aus C₁₂-C₁₄-Alkohol mit 3 EO und C₁₂-C₁₈-Alkohol mit 7 EO. Die angegebenen Ethoxylierungsgrade stellen statistische Mittelwerte dar, die für ein spezielles Produkt eine ganze oder eine gebrochene Zahl sein können. Bevorzugte Alkoholethoxylate weisen eine eingegangte Homogenverteilung auf (narrow range ethoxylates, NRE). Zusätzlich zu diesen nichtionischen Tensiden können – wie oben beschrieben – auch Fettalkohole mit mehr als 12 EO eingesetzt werden. Beispiele hierfür sind (Talg-) Fettalkohole mit 14 EO, 16 EO, 20 EO, 25 EO, 30 EO oder 40 EO.

Zu den nichtionischen Tensiden zählen auch die bereits oben ausführlich beschriebenen Alkylglykoside der allgemeinen Formel RO(G)_x und die Polyhydroxyfettsäureamide der Formeln (I) und (II).

Eine weitere Klasse bevorzugt eingesetzter nichtionischer Tenside, die entweder als alleiniges nichtionisches Tensid oder in Kombination mit anderen nichtionischen Tensiden, insbesondere zusammen mit alkoxylierten Fettalkoholen und/oder Alkylglykosiden, eingesetzt werden, sind alkoxylierte, vorzugsweise ethoxylierte oder ethoxylierte und propoxylerte Fettsäurealkylester, vorzugsweise mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen in der Alkylkette, insbesondere Fettsäuremethylester, wie sie beispielsweise in der japanischen Patentanmeldung JP 58/217598 beschrieben sind oder die vorzugsweise nach dem in der internationalen Patentanmeldung WO-A-90/13533 beschriebenen Verfahren hergestellt werden. Als Niotenside sind C₁₂-C₁₈-Fettsäuremethylester mit durchschnittlich 3 bis 15 EO, insbesondere mit durchschnittlich 5 bis 12 EO bevorzugt, während als Bindemittel – wie oben beschrieben – vor allem höher ethoxylierte Fettsäuremethylester vorteilhaft sind. Insbesondere C₁₂-C₁₈-Fettsäuremethylester mit 10 bis 12 EO können sowohl als Tenside als auch als Bindemittel eingesetzt werden.

Auch nichtionische Tenside vom Typ der Aminoxide, beispielsweise N-Kokosalkyl-N,N-dimethylaminoxid und N-Talgalkyl-N,N-dihydroxyethylaminoxid, und der Fettsäurealkanolamide können geeignet sein. Die Menge dieser nichtionischen Tenside beträgt vorzugsweise nicht mehr als die der ethoxylierten Fettalkohole, insbesondere nicht mehr als die Hälfte davon.

Als weitere Tenside kommen sogenannte Gemini-Tenside in Betracht. Hierunter werden im allgemeinen solche Verbindungen verstanden, die zwei hydrophile Gruppen und zwei hydrophobe Gruppen pro Molekül besitzen. Diese Gruppen sind in der Regel durch einen sogenannten „Spacer“ voneinander getrennt. Dieser Spacer ist in der Regel eine Kohlenstoffkette, die lang genug sein sollte, daß die hydrophilen Gruppen einen ausreichenden Abstand haben, damit sie unabhängig voneinander agieren können. Derartige Tenside zeichnen sich im allgemeinen durch eine ungewöhnlich geringe kritische Micellkonzentration und die Fähigkeit, die Oberflächenspannung des Wassers stark zu

reduzieren, aus. In Ausnahmefällen werden jedoch unter dem Ausdruck Gemini-Tenside nicht nur dimere, sondern auch trimere Tenside verstanden.

Geeignete Gemini-Tenside sind beispielsweise sulfatierte Hydroxymischether gemäß der deutschen Patentanmeldung DE-A-43 21 022 oder Dimeralkohol-bis- und Trimeralkohol-tris-sulfate und -ethersulfate gemäß der deutschen Patentanmeldung DE-A-195 03 061. Endgruppenverschlossene dimere und trimere Mischether gemäß der deutschen Patentanmeldung DE-A-195 13 391 zeichnen sich insbesondere durch ihre Bi- und Multifunktionalität aus. So besitzen die genannten endgruppenverschlossenen Tenside gute Netzeigenschaften und sind dabei schaumarm, so daß sie sich insbesondere für den Einsatz in maschinellen Wasch- oder Reinigungsverfahren eignen.

Eingesetzt werden können aber auch Gemini-Polyhydroxyfettsäureamide oder Poly-Polyhydroxyfettsäureamide, wie sie in den internationalen Patentanmeldungen WO-A-95/19953, WO-A-95/19954 und WO95-A-/19955 beschrieben werden.

Außer den Tensiden gehören vor allem die anorganischen und organischen Buildersubstanzen zu den wichtigsten Inhaltsstoffen von Wasch- oder Reinigungsmitteln.

Der eingesetzte feinkristalline, synthetische und gebundenes Wasser enthaltende Zeolith ist vorzugsweise Zeolith A und/oder P. Als Zeolith P wird beispielsweise Zeolith MAP^(R) (Handelsprodukt der Firma Crosfield) eingesetzt. Geeignet sind jedoch auch Zeolith X sowie Mischungen aus A, X und/oder P. Der Zeolith kann als sprühgetrocknetes Pulver oder auch als ungetrocknete, von ihrer Herstellung noch feuchte, stabilisierte Suspension zum Einsatz kommen. Für den Fall, daß der Zeolith als Suspension eingesetzt wird, kann diese geringe Zusätze an nichtionischen Tensiden als Stabilisatoren enthalten, beispielsweise 1 bis 3 Gew.-%, bezogen auf Zeolith, an ethoxylierten C₁₂-C₁₈-Fettalkoholen mit 2 bis 5 Ethylenoxidgruppen, C₁₂-C₁₄-Fettalkoholen mit 4 bis 5 Ethylenoxidgruppen oder ethoxylierten Isotridecanolen. Geeignete Zeolithe weisen eine mittlere Teilchengröße von weniger als 10 µm (Volumenverteilung; Meßmethode: Coulter Counter) auf und enthalten vorzugsweise 18 bis 22 Gew.-%, insbesondere 20 bis 22 Gew.-% an gebundenem Wasser.

Geeignete Substitute bzw. Teilsubstitute für Phosphate und Zeolithe sind kristalline, schichtförmige Natriumsilikate der allgemeinen Formel $\text{NaMSi}_x\text{O}_{2x+1}\cdot y\text{H}_2\text{O}$, wobei M Natrium oder Wasserstoff bedeutet, x eine Zahl von 1,9 bis 4 und y eine Zahl von 0 bis 20 ist und bevorzugte Werte für x 2, 3 oder 4 sind. Derartige kristalline Schichtsilikate werden beispielsweise in der europäischen Patentanmeldung EP-A-0 164 514 beschrieben. Bevorzugte kristalline Schichtsilikate der angegebenen Formel sind solche, in denen M für Natrium steht und x die Werte 2 oder 3 annimmt. Insbesondere sind sowohl β - als auch- δ -Natriumdisilikate $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5\cdot y\text{H}_2\text{O}$ bevorzugt.

Zu den bevorzugten Buildersubstanzen gehören auch amorphe Natriumsilikate mit einem Modul $\text{Na}_2\text{O} : \text{SiO}_2$ von 1:2 bis 1:3,3, vorzugsweise von 1:2 bis 1:2,8 und insbesondere von 1:2 bis 1:2,6, welche löseverzögert sind und Sekundärwascheigenschaften aufweisen. Die Löseverzögerung gegenüber herkömmlichen amorphen Natriumsilikaten kann dabei auf verschiedene Weise, beispielsweise durch Oberflächenbehandlung, Compoundierung, Kompaktierung/Verdichtung oder durch Übertrocknung hervorgerufen worden sein. Im Rahmen dieser Erfindung wird unter dem Begriff "amorph" auch "röntgenamorph" verstanden. Dies heißt, daß die Silikate bei Röntgenbeugungsexperimenten keine scharfen Röntgenreflexe liefern, wie sie für kristalline Substanzen typisch sind, sondern allenfalls ein oder mehrere Maxima der gestreuten Röntgenstrahlung, die eine Breite von mehreren Gradeinheiten des Beugungswinkels aufweisen. Es kann jedoch sehr wohl sogar zu besonders guten Buildereigenschaften führen, wenn die Silikatpartikel bei Elektronenbeugungsexperimenten verwaschene oder sogar scharfe Beugungsmaxima liefern. Dies ist so zu interpretieren, daß die Produkte mikrokristalline Bereiche der Größe 10 bis einige Hundert nm aufweisen, wobei Werte bis max. 50 nm und insbesondere bis max. 20 nm bevorzugt sind. Derartige sogenannte röntgenamorphe Silikate, welche ebenfalls eine Löseverzögerung gegenüber den herkömmlichen Wassergläsern aufweisen, werden beispielsweise in der deutschen Patentanmeldung DE-A- 44 00 024 beschrieben. Insbesondere bevorzugt sind verdichtete/kompaktierte amorphe Silikate, compoundierte amorphe Silikate und übertrocknete röntgenamorphe Silikate.

Selbstverständlich ist auch ein Einsatz der allgemein bekannten Phosphate als Buildersubstanzen möglich, sofern ein derartiger Einsatz nicht aus ökologischen Gründen vermieden werden sollte. Geeignet sind insbesondere die Natriumsalze der Orthophosphate, der Pyrophosphate und insbesondere der Tripolyphosphate. Ihr Gehalt im allgemeinen nicht mehr als 25 Gew.-%, vorzugsweise nicht mehr als 20 Gew.-%, jeweils bezogen auf das fertige Mittel. In einigen Fällen hat es sich gezeigt, daß insbesondere Tripolyphosphate schon in geringen Mengen bis maximal 10 Gew.-%, bezogen auf das fertige Mittel, in Kombination mit anderen Buildersubstanzen zu einer synergistischen Verbesserung des Sekundärwaschvermögens führen.

Geeignete Substitute bzw. Teilsubstitute für den Zeolith sind Schichtsilikate natürlichen und synthetischen Ursprungs. Derartige Schichtsilikate sind beispielsweise aus den Patentanmeldungen DE-B-23 34 899, EP-A-0 026 529 und DE-A-35 26 405 bekannt. Ihre Verwendbarkeit ist nicht auf eine spezielle Zusammensetzung bzw. Strukturformel beschränkt. Bevorzugt sind hier jedoch Smectite, insbesondere Bentonite.

Geeignete Schichtsilikate, die zur Gruppe der mit Wasser quellfähigen Smectite zählen, sind beispielsweise Montmorillonit, Hectorit oder Saponit. Zusätzlich können in das Kristallgitter der Schichtsilikate gemäß den vorstehenden Formeln geringe Mengen an Eisen eingebaut sein. Ferner können die Schichtsilikate aufgrund ihrer ionenaustauschenden Eigenschaften Wasserstoff-, Alkali-, Erdalkali-Ionen, insbesondere Na^+ und Ca^{++} enthalten. Die Hydratwassermenge liegt meist im Bereich von 8 bis 20 Gew.-% und ist vom Quellzustand bzw. von der Art der Bearbeitung abhängig. Brauchbare Schichtsilikate sind beispielsweise aus US-A-3,966,629, EP-A-0 026 529 und EP-A-0 028 432 bekannt. Vorzugsweise werden Schichtsilikate verwendet, die aufgrund einer Alkalibehandlung weitgehend frei von Calciumionen und stark färbenden Eisenionen sind.

Brauchbare organische Gerüstsubstanzen sind beispielsweise die in Form ihrer Natriumsalze einsetzbaren Polycarbonsäuren, wie Citronensäure, Adipinsäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure, Weinsäure, Zuckersäuren, Aminocarbonsäuren, Nitrilotriessigsäure (NTA), sofern ein derartiger Einsatz aus ökologischen Gründen nicht zu beanstanden ist, sowie Mischungen aus diesen. Bevorzugte Salze sind die Salze der Polycarbonsäuren wie Citro-

nensäure, Adipinsäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure, Weinsäure, Zuckersäuren und Mischungen aus diesen.

Auch die Säuren an sich können eingesetzt werden. Die Säuren besitzen neben ihrer Builderwirkung typischerweise auch die Eigenschaft einer Säuerungskomponente und dienen somit auch zur Einstellung eines niedrigeren und milderen pH-Wertes von Wasch- oder Reinigungsmitteln. Insbesondere sind hierbei Citronensäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure, Adipinsäure, Gluconsäure und beliebige Mischungen aus diesen zu nennen. Vorzugsweise werden diese Säuren, wenn sie im erfindungsgemäßen Vorgemisch eingesetzt und nicht nachträglich zugemischt werden, wasserfrei eingesetzt.

Weitere geeignete organische Buildersubstanzen sind Dextrine, beispielsweise Oligomere bzw. Polymere von Kohlenhydraten, die durch partielle Hydrolyse von Stärken erhalten werden können. Die Hydrolyse kann nach üblichen, beispielsweise säure- oder enzymkatalysierten Verfahren durchgeführt werden. Vorzugsweise handelt es sich um Hydrolyseprodukte mit mittleren Molmassen im Bereich von 400 bis 500000. Dabei ist ein Polysaccharid mit einem Dextrose-Äquivalent (DE) im Bereich von 0,5 bis 40, insbesondere von 2 bis 30 bevorzugt, wobei DE ein gebräuchliches Maß für die reduzierende Wirkung eines Polysaccharids im Vergleich zu Dextrose, welche ein DE von 100 besitzt, ist. Brauchbar sind sowohl Maltodextrine mit einem DE zwischen 3 und 20 und Trockenglucosesirupe mit einem DE zwischen 20 und 37 als auch sogenannte Gelbdextrine und Weißdextrine mit höheren Molmassen im Bereich von 2000 bis 30000. Ein bevorzugtes Dextrin ist in der britischen Patentanmeldung 94 19 091 beschrieben. Bei den oxidierten Derivaten derartiger Dextrine handelt es sich um deren Umsetzungsprodukte mit Oxidationsmitteln, welche in der Lage sind, mindestens eine Alkoholfunktion des Saccharidrings zur Carbonsäurefunktion zu oxidieren. Derartige oxidierte Dextrine und Verfahren ihrer Herstellung sind beispielsweise aus den europäischen Patentanmeldungen EP-A-0 232 202, EP-A-0 427 349, EP-A-0 472 042 und EP-A-0 542 496 sowie den internationalen Patentanmeldungen WO-A-92/18542, WO-A-93/08251, WO-A-94/28030, WO-A-95/07303, WO-A-95/12619 und WO-A-95/20608 bekannt. Ein an C₆ des Saccharidrings oxidiertes Produkt kann besonders vorteilhaft sein.

Weitere geeignete Cobuilder sind Oxydisuccinate und andere Derivate von Disuccinaten, vorzugsweise Ethylenediamindisuccinat. Besonders bevorzugt sind in diesem Zusammenhang auch Glycerindisuccinate und Glycerintrisuccinate, wie sie beispielsweise in den US-amerikanischen Patentschriften US 4 524 009, US 4 639 325, in der europäischen Patentanmeldung EP-A-0 150 930 und der japanischen Patentanmeldung JP 93/339896 beschrieben werden. Geeignete Einsatzmengen liegen in zeolithhaltigen und/oder silikathaltigen Formulierungen bei 3 bis 15 Gew.-%.

Weitere brauchbare organische Cobuilder sind beispielsweise acetylierte Hydroxycarbonsäuren bzw. deren Salze, welche gegebenenfalls auch in Lactonform vorliegen können und welche mindestens 4 Kohlenstoffatome und mindestens eine Hydroxygruppe sowie maximal zwei Säuregruppen enthalten. Derartige Cobuilder werden beispielsweise in der internationalen Patentanmeldung WO-A-95/20029 beschrieben.

Geeignete polymere Polycarboxylate sind beispielsweise die Natriumsalze der Polyacrylsäure oder der Polymethacrylsäure, beispielsweise solche mit einer relativen Molekulmasse von 800 bis 150000 (auf Säure bezogen). Geeignete copolymerne Polycarboxylate sind insbesondere solche der Acrylsäure mit Methacrylsäure und der Acrylsäure oder Methacrylsäure mit Maleinsäure. Als besonders geeignet haben sich Copolymerne der Acrylsäure mit Maleinsäure erwiesen, die 50 bis 90 Gew.-% Acrylsäure und 50 bis 10 Gew.-% Maleinsäure enthalten. Ihre relative Molekulmasse, bezogen auf freie Säuren, beträgt im allgemeinen 5000 bis 200000, vorzugsweise 10000 bis 120000 und insbesondere 50000 bis 100000.

Der Gehalt der Mittel an (co-)polymeren Polycarboxylaten liegt im üblichen Rahmen und beträgt vorzugsweise 1 bis 10 Gew.-%.

Insbesondere bevorzugt sind auch biologisch abbaubare Polymere aus mehr als zwei verschiedenen Monomereinheiten, beispielsweise solche, die gemäß der DE-A-43 00 772 als Monomere Salze der Acrylsäure und der Maleinsäure sowie Vinylalkohol bzw. Vinylalkohol-Derivate oder gemäß der DE-C-42 21 381 als Monomere Salze der Acrylsäure und der 2-Alkylallylsulfonsäure sowie Zucker-Derivate enthalten.

Weitere bevorzugte Copolymeren sind solche, die in den deutschen Patentanmeldungen DE-A-43 03 320 und DE-A-44 17 734 beschrieben werden und als Monomere vorzugsweise Acrolein und Acrylsäure/Acrylsäuresalze bzw. Acrolein und Vinylacetat aufweisen.

Weitere geeignete Buildersubstanzen sind Oxidationsprodukte von carboxylgruppenhaltigen Polyglucosanen und/oder deren wasserlöslichen Salzen, wie sie beispielsweise in der internationalen Patentanmeldung WO-A-93/08251 beschrieben werden oder deren Herstellung beispielsweise in der internationalen Patentanmeldung WO-A-93/16110 beschrieben wird. Ebenfalls geeignet sind auch oxidierte Oligosaccharide gemäß der deutschen Patentanmeldung DE-A-196 00 018.

Ebenso sind als weitere bevorzugte Buildersubstanzen polymere Aminodicarbonsäuren, deren Salze oder deren Vorläufersubstanzen zu nennen. Besonders bevorzugt sind Polyasparaginsäuren bzw. deren Salze und Derivate, von denen in der deutschen Patentanmeldung DE-A-195 40 086 offenbart wird, daß sie neben Cobuilder-Eigenschaften auch eine bleichstabilisierende Wirkung aufweisen.

Weitere geeignete Buildersubstanzen sind Polyacetale, welche durch Umsetzung von Dialdehyden mit Polyolcarbonsäuren, welche 5 bis 7 C-Atome und mindestens 3 Hydroxylgruppen aufweisen, beispielsweise wie in der europäischen Patentanmeldung EP-A-0 280 223 beschrieben, erhalten werden können. Bevorzugte Polyacetale werden aus Dialdehyden wie Glyoxal, Glutaraldehyd, Terephthalaldehyd sowie deren Gemischen und aus Polyolcarbonsäuren wie Gluconsäure und/oder Glucoheptonsäure erhalten.

Zusätzlich können die Mittel auch Komponenten enthalten, welche die Öl- und Fettauswaschbarkeit aus Textilien positiv beeinflussen. Dieser Effekt wird besonders deutlich, wenn ein Textil verschmutzt wird, das bereits vorher mehrfach mit einem erfindungsgemäßen Waschmittel, das diese öl- und fettlösende Komponente enthält, gewaschen wurde. Zu den bevorzugten öl- und fettlösenden Komponenten zählen beispielsweise nicht-ionische Celluloseether wie Methylcellulose und Methylhydroxypropylcellulose mit einem Anteil an Methoxyl-Gruppen von 15 bis 30 Gew.-% und an Hydroxypropoxyl-Gruppen von 1 bis 15 Gew.-%, jeweils bezogen auf den nichtionischen

- 40 -

Celluloseether, sowie die aus dem Stand der Technik bekannten Polymere der Phthalsäure und/oder der Terephthalsäure bzw. von deren Derivaten, insbesondere Polymere aus Ethylenterephthalaten und/oder Polyethylenglykoterephthalaten oder anionisch und/oder nichtionisch modifizierten Derivaten von diesen. Besonders bevorzugt von diesen sind die sulfonierten Derivate der Phthalsäure- und der Terephthalsäure-Polymere.

Weitere geeignete Inhaltsstoffe der Mittel sind wasserlösliche anorganische Salze wie Bicarbonate, Carbonate, amorphe Silikate wie die oben erwähnten löseverzögerten Silikate oder Mischungen aus diesen; insbesondere werden Alkalicarbonat und amorphes Alkalisilikat, vor allem Natriumsilikat mit einem molaren Verhältnis $\text{Na}_2\text{O} : \text{SiO}_2$ von 1:1 bis 1:4,5, vorzugsweise von 1:2 bis 1:3,5, eingesetzt. Der Gehalt der Mittel an Natriumcarbonat beträgt dabei vorzugsweise bis zu 20 Gew.-%, vorteilhafterweise zwischen 5 und 15 Gew.-%. Der Gehalt der Mittel an Natriumsilikat beträgt - falls es nicht als Buildersubstanz eingesetzt werden soll, im allgemeinen bis zu 10 Gew.-% und vorzugsweise zwischen 2 und 8 Gew.-%, ansonsten darüber.

Nach der Lehre der internationalen Patentanmeldung WO-A-94/01222 können Alkalicarbonate auch durch schwefelfreie, 2 bis 11 Kohlenstoffatome und gegebenenfalls eine weitere Carboxyl- und/oder Aminogruppe aufweisende Aminosäuren und/oder durch deren Salze ersetzt werden. Im Rahmen dieser Erfindung ist es dabei möglich, daß ein teilweiser bis vollständiger Austausch der Alkalicarbonate durch Glycin bzw. Glycinat erfolgt.

Zu den sonstigen Waschmittelbestandteilen zählen Vergrauungsinhibitoren (Schmutzträger), Schauminhibitoren, Bleichmittel und Bleichaktivatoren, optische Aufheller, Enzyme, textilweichmachende Stoffe, Farb- und Duftstoffe sowie Neutralsalze wie Sulfate und Chloride in Form ihrer Natrium- oder Kaliumsalze.

Zur Herabsetzung des pH-Wertes von Wasch- oder Reinigungsmitteln können auch saure Salze oder leicht alkalische Salze eingesetzt werden. Bevorzugt sind hierbei als Säuerungskomponente Bisulfate und/oder Bicarbonate oder die obengenannten organischen Polycarbonsäuren, die gleichzeitig auch als Buildersubstanzen eingesetzt

werden können. Insbesondere bevorzugt ist der Einsatz von Citronensäure, welche entweder nachträglich zugemischt (übliche Verfahrensweise) oder – in wasserfreier Form – im festen Vorgemisch eingesetzt wird.

Unter den als Bleichmittel dienenden, in Wasser H₂O₂ liefernden Verbindungen haben das Natriumperborattetrahydrat und das Natriumperboratmonohydrat besondere Bedeutung. Weitere brauchbare Bleichmittel sind beispielsweise Natriumpercarbonat, Peroxypyrophosphate, Citratperhydrate sowie H₂O₂ liefernde persaure Salze oder Persäuren, wie Perbenzoate, Peroxophthalate, Diperazelainsäure, Phthaloiminopersäure oder Diperdodecandisäure. Der Gehalt der Mittel an Bleichmitteln beträgt vorzugsweise 5 bis 25 Gew.-% und insbesondere 10 bis 20 Gew.-%, wobei vorteilhafterweise Perboratmonohydrat oder Percarbonat eingesetzt wird.

Als Bleichaktivatoren können Verbindungen, die unter Perhydrolysebedingungen aliphatische Peroxocarbonsäuren mit vorzugsweise 1 bis 10 C-Atomen, insbesondere 2 bis 4 C-Atomen, und/oder gegebenenfalls substituierte Perbenzoësäure ergeben, eingesetzt werden. Geeignet sind Substanzen, die O- und/oder N-Acylgruppen der genannten C-Atomzahl und/oder gegebenenfalls substituierte Benzoylgruppen tragen. Bevorzugt sind mehrfach acyierte Alkylendiamine, insbesondere Tetraacetylethylenediamin (TAED), acyierte Triazinderivate, insbesondere 1,5-Diacetyl-2,4-dioxohexahydro-1,3,5-triazin (DADHT), acyierte Glykolurile, insbesondere Tetraacetylglykoluril (TAGU), N-Acylimide, insbesondere N-Nonanoylsuccinimid (NOSI), acyierte Phenolsulfonate, insbesondere n-Nonanoyl- oder Isononanoyloxybenzolsulfonat (n- bzw. iso-NOBS), Carbonsäureanhydride, insbesondere Phthalsäureanhydrid, acyierte mehrwertige Alkohole, insbesondere Triacetin, Ethylenglycoldiacetat, 2,5-Diacetoxy-2,5-dihydrofuran und die aus den deutschen Patentanmeldungen DE-A-196 16 693 und DE-A-196 16 767 bekannten Enolester sowie acetyliertes Sorbitol und Mannitol beziehungsweise deren in der europäischen Patentanmeldung EP-A-0 525 239 beschriebene Mischungen (SORMAN), acyierte Zuckerderivate, insbesondere Pentaacetylglukose (PAG), Pentaacetylfruktose, Tetraacetylxylose und Octaacetylactose sowie acetyliertes, gegebenenfalls N-alkyliertes Glucamin und Gluconolacton, und/oder N-acyierte Lactame, beispielsweise N-Benzoylcyclolactam, die aus den internationalen Patentanmeldungen WO-A-94/27970, WO-A-94/28102, WO-A-94/28103, WO-A-95/00626, WO-A-95/14759

und WO-A-95/17498 bekannt sind. Die aus der deutschen Patentanmeldung DE-A-196 16 769 bekannten hydrophil substituierten Acylacetale und die in der deutschen Patentanmeldung DE-A-196 16 770 sowie der internationalen Patentanmeldung WO-A-95/14075 beschriebenen Acyllactame werden ebenfalls bevorzugt eingesetzt. Auch die aus der deutschen Patentanmeldung DE-A-44 43 177 bekannten Kombinationen konventioneller Bleichaktivatoren können eingesetzt werden. Derartige Bleichaktivatoren sind im üblichen Mengenbereich, vorzugsweise in Mengen von 1 Gew.-% bis 10 Gew.-%, insbesondere 2 Gew.-% bis 8 Gew.-%, bezogen auf gesamtes Mittel, enthalten.

Beim Einsatz in maschinellen Waschverfahren kann es von Vorteil sein, den Mitteln übliche Schauminhibitoren zuzusetzen. Als Schauminhibitoren eignen sich beispielsweise Seifen natürlicher oder synthetischer Herkunft, die einen hohen Anteil an C₁₈-C₂₄-Fettsäuren aufweisen. Geeignete nichttensidartige Schauminhibitoren sind beispielsweise Organopolysiloxane und deren Gemische mit mikrofeiner, ggf. silanierter Kiesel säure sowie Paraffine, Wachse, Mikrokristallinwachse und deren Gemische mit silanierter Kiesel säure oder Bistearylethyldiamid. Mit Vorteilen werden auch Gemische aus verschiedenen Schauminhibitoren verwendet, z.B. solche aus Silikonen, Paraffinen oder Wachsen. Vorzugsweise sind die Schauminhibitoren, insbesondere Silikon- und/oder Paraffin-haltige Schauminhibitoren, an eine granulare, in Wasser lösliche bzw. dispergierbare Trägersubstanz gebunden. Insbesondere sind dabei Mischungen aus Paraffinen und Bistearylethyldiamiden bevorzugt.

Als Salze von Polyphosphonsäuren werden vorzugsweise die neutral reagierenden Natriumsalze von beispielsweise 1-Hydroxyethan-1,1-diphosphonat, Diethylentriaminpenta-methylenphosphonat oder Ethylen diamintetramethylenphosphonat in Mengen von 0,1 bis 1,5 Gew.-% verwendet.

Als Enzyme kommen insbesondere solche aus der Klasse der Hydrolasen, wie der Proteasen, Lipasen bzw. lipolytisch wirkenden Enzyme, Amylasen, Cellulasen bzw. deren Gemische in Frage. Auch Oxireduktasen sind geeignet.

Besonders gut geeignet sind aus Bakterienstämmen oder Pilzen, wie *Bacillus subtilis*, *Bacillus licheniformis*, *Streptomyces griseus* und *Humicola insolens* gewonnene enzymati-

sche Wirkstoffe. Vorzugsweise werden Proteasen vom Subtilisin-Typ und insbesondere Proteasen, die aus *Bacillus latus* gewonnen werden, eingesetzt. Dabei sind Enzymmischungen, beispielsweise aus Protease und Amylase oder Protease und Lipase bzw. lipolytisch wirkenden Enzymen oder Protease und Cellulase oder aus Cellulase und Lipase bzw. lipolytisch wirkenden Enzymen oder aus Protease, Amylase und Lipase bzw. lipolytisch wirkenden Enzymen oder Protease, Lipase bzw. lipolytisch wirkenden Enzymen und Cellulase, insbesondere jedoch Protease- und/oder Lipase-haltige Mischungen bzw. Mischungen mit lipolytisch wirkenden Enzymen von besonderem Interesse. Beispiele für derartige lipolytisch wirkende Enzyme sind die bekannten Cutinasen. Auch Peroxidasen oder Oxidasen haben sich in einigen Fällen als geeignet erwiesen. Zu den geeigneten Amylasen zählen insbesondere α -Amylasen, Iso-Amylasen, Pullulanasen und Pektininasen. Als Cellulasen werden vorzugsweise Cellobiohydrolasen, Endoglucanases und β -Glucosidasen, die auch Cellobiasen genannt werden, bzw. Mischungen aus diesen eingesetzt. Da sich die verschiedenen Cellulase-Typen durch ihre CMCase- und Avicelase-Aktivitäten unterscheiden, können durch gezielte Mischungen der Cellulasen die gewünschten Aktivitäten eingestellt werden.

Die Enzyme können an Trägerstoffen adsorbiert und/oder in Hüllsubstanzen eingebettet sein, um sie gegen vorzeitige Zersetzung zu schützen. Der Anteil der Enzyme, Enzymmischungen oder Enzymgranulate kann beispielsweise etwa 0,1 bis 5 Gew.-%, vorzugsweise 0,1 bis etwa 2 Gew.-% betragen.

Zusätzlich zu Phosphonaten können die Mittel noch weitere Enzymstabilisatoren enthalten. Beispielsweise können 0,5 bis 1 Gew.-% Natriumformiat eingesetzt werden. Möglich ist auch der Einsatz von Proteasen, die mit löslichen Calciumsalzen und einem Calciumgehalt von vorzugsweise etwa 1,2 Gew.-%, bezogen auf das Enzym, stabilisiert sind. Außer Calciumsalzen dienen auch Magnesiumsalze als Stabilisatoren. Besonders vorteilhaft ist jedoch der Einsatz von Borverbindungen, beispielsweise von Borsäure, Boroxid, Borax und anderen Alkalimetallboraten wie den Salzen der Orthoborsäure (H_3BO_3), der Metaborsäure (HBO_2) und der Pyroborsäure (Tetraborsäure $H_2B_4O_7$).

Vergrauungsinhibitoren haben die Aufgabe, den von der Faser abgelösten Schmutz in der Flotte suspendiert zu halten und so das Wiederaufziehen des Schmutzes zu verhindern.

- 44 -

Hierzu sind wasserlösliche Kolloide meist organischer Natur geeignet, beispielsweise die wasserlöslichen Salze polymerer Carbonsäuren, Leim, Gelatine, Salze von Ethercarbonsäuren oder Ethersulfonsäuren der Stärke oder der Cellulose oder Salze von sauren Schwefelsäureestern der Cellulose oder der Stärke. Auch wasserlösliche, saure Gruppen enthaltende Polyamide sind für diesen Zweck geeignet. Weiterhin lassen sich lösliche Stärkepräparate und andere als die obengenannten Stärkeprodukte verwenden, z.B. abgebaute Stärke, Aldehydstärken usw.. Auch Polyvinylpyrrolidon ist brauchbar. Bevorzugt werden jedoch Celluloseether, wie Carboxymethylcellulose (Na-Salz), Methylcellulose, Hydroxyalkylcellulose und Mischether, wie Methylhydroxyethylcellulose, Methylhydroxypropylcellulose, Methylcarboxymethylcellulose und deren Gemische, sowie Polyvinylpyrrolidon beispielsweise in Mengen von 0,1 bis 5 Gew.-%, bezogen auf die Mittel, eingesetzt.

Die Mittel können als optische Aufheller Derivate der Diaminostilbendisulfonsäure bzw. deren Alkalimetallsalze enthalten. Geeignet sind z.B. Salze der 4,4'-Bis(2-anilino-4-morpholino-1,3,5-triazinyl-6-amino)stilben-2,2'-disulfonsäure oder gleichartig aufgebaute Verbindungen, die anstelle der Morpholino-Gruppe eine Diethanolaminogruppe, eine Methylaminogruppe, eine Anilinogruppe oder eine 2-Methoxyethylaminogruppe tragen. Weiterhin können Aufheller vom Typ der substituierten Diphenylstyrole anwesend sein, z.B. die Alkalosalze des 4,4'-Bis(2-sulfostyryl)-diphenyls, 4,4'-Bis(4-chlor-3-sulfostyryl)-diphenyls, oder 4-(4-Chlorstyryl)-4'-(2-sulfostyryl)-diphenyls. Auch Gemische der vorgenannten Aufheller können verwendet werden.

Beispiele

Die Mittel M1 und M2 wurden nach folgendem Verfahren hergestellt:

In einem Chargenmischer (20 Liter), der mit einem Messerkopf-Zerkleinerer (Zerhacker) ausgerüstet war, wurde ein festes Vorgemisch aus den festen Bestandteilen, einschließlich des Bindemittels, das in diesem Fall in fester Form zugegeben wurde, hergestellt. (In einer alternativen Ausführungsform erfolgte das Eindüsen des Bindemittels in das Vorgemisch in Form einer versprühbaren Schmelze; dies führte jedoch nicht zu Endprodukten mit signifikant verschiedenen Eigenschaften. Die Schmelze erstarrte nach dem Aufbringen auf das Feststoffgemisch innerhalb kurzer Zeit. Die übliche Verweilzeit im Mischer reichte hierzu aus.) Danach wurde die Mischung noch 2 Minuten homogenisiert und im Anschluß daran einem 2-Schnecken-Extruder zugeführt, dessen Granulierkopf auf Temperaturen zwischen 50 und 65 °C, vorzugsweise auf 62 °C, vorgewärmt war. Die Zugabe der gegebenenfalls vorhandenen bei Temperaturen unterhalb 45 °C und einem Druck von 1 bar flüssigen nichtionischen Tenside erfolgte in den Pulverstrom durch das Versprühen durch Düsen. Unter der Schereinwirkung der Extruderschnecken wurde das Vorgemisch plastifiziert und anschließend bei einem Druck zwischen 50 und 100 bar, vorzugsweise um 78 bar, durch die Extruderkopf-Lochdüsenplatte zu feinen Strängen mit einem Durchmesser von 1,4 mm extrudiert, welche nach dem Düsenaustritt mittels eines Abschlagmessers zu angenähert kugelförmigen Granulaten zerkleinert wurden (Länge/Durchmesser-Verhältnis etwa 1, Heißabschlag). Das anfallende warme Granulat wurde eine Minute in einem marktgängigen Rondiergerät vom Typ Marumerizer® verrundet und gegebenenfalls mit einem feinteiligen Pulver überzogen.

Das Schüttgewicht der hergestellten Extrudate lag bei 800 ± 50 g/l.

Zur Herstellung des erfindungsgemäßen Mittels M1 wurde ein homogenes Vorgemisch aus 61 Gew.-% des Sprühgetrockneten Granulats 1 (Zusammensetzung siehe unten), 6 Gew.-% C₁₂-C₁₈-Fettalkylsulfat (Zusammensetzung 92,00 Gew.-% Aktivsubstanz, 3,70 Gew.-% Natriumsulfat, 2,80 Gew.-% sonstige Salze aus Rohstoffen und unsulfurierte Anteile sowie 1,50 Gew.-% Wasser), 3 Gew.-% copolymerem Natriumsalz der Acrylsäure und der Maleinsäure (Pulverform), 20 Gew.-% Natriumperboratmonohydrat und 6 Gew.-% Po-

lyethylenglykol als Binder mit einer relativen Molekülmasse von 4000 hergestellt. In den Pulverstrom wurden 4 Gew.-% C₁₂-C₁₈-Fettalkohol mit durchschnittlich 7 EO eingesprührt. Das Vorgemisch wurde anschließend extrudiert. Das Extrudat wies bei der angegebenen Siebanalyse ein Schüttgewicht von 758 g/l auf und erzielte im unten beschriebenen Löslichkeitstest (L-Test) einen Wert von 8%.

Siebanalyse M1: auf Sieb	1,60 mm	6 Gew.-%
	1,25 mm	76 Gew.-%
	1,00 mm	8 Gew.-%
	0,80 mm	4 Gew.-%
durch Sieb 0,80 mm		6 Gew.-%

Zur Bestimmung des Rückstandsverhaltens bzw. des Löslichkeitsverhaltens (L-Test) wurden in einem 2 l-Becherglas 8 g des zu testenden Mittels unter Röhren (800 U/min mit Laborührer/Propeller-Rührkopf 1,5 cm vom Becherglasboden entfernt zentriert) eingestreut und 1,5 Minuten bei 30 °C gerührt. Der Versuch wurde mit Wasser einer Härte von 16 °d durchgeführt. Anschließend wurde die Waschlauge durch ein Sieb (80 µm) abgegossen. Das Becherglas wurde mit sehr wenig kaltem Wasser über dem Sieb ausgespült. Es erfolgte eine 2fach-Bestimmung. Die Siebe wurden im Trockenschrank bei 40 °C ± 2 °C bis zur Gewichtskonstanz getrocknet und der Waschmittelerückstand ausgewogen. Der Rückstand wird als Mittelwert aus den beiden Einzelbestimmungen in Prozent angegeben. Bei Abweichungen der Einzelergebnisse um mehr als 20 % voneinander werden üblicherweise weitere Versuche durchgeführt; dies war bei den vorliegenden Untersuchungen aber nicht erforderlich.

Die Neigung zur Gelierung beim Auflösen in der wäßrigen Flotte wurde in einem Handtuchtest und einem Schüsseltest untersucht: Hierzu wurden in einer Waschschüssel aus dunklem Kunststoff (beispielsweise dunkelrot) in 5 l Leitungswasser (16 °d, 30 °C) 25 g von M1 eingestreut. Nach 15 Sekunden wurde das Mittel mit der Hand in der Schüssel verteilt. Nach weiteren 15 Sekunden wurde 1 blaues Frottierhandtuch in die Waschflotte gegeben und wie in einer typischen Handwäsche bewegt. Nach 30 Sekunden wurde mit dem Handtuch die Wand der Schüssel abgewischt. Schließlich wurde das Handtuch nach weiteren 30 Sekunden ausgewrungen und visuell benotet. Dabei bedeuten:

- Note 1: einwandfrei, keine erkennbaren Rückstände
- Note 2: tolerierbare, vereinzelte, noch nicht störende Rückstände
- Note 3: erkennbare, bei kritischer Beurteilung bereits störende Rückstände
- ab Note 4: deutlich erkennbare und störende Rückstände in steigender Anzahl und Menge

Die Waschlauge wurde abdekantiert und der Rückstand nach Behandlung mit 5 bis 10 ml Wasser ebenfalls visuell benotet. Dabei bedeuten:

- Note 1: einwandfrei, keine erkennbaren Rückstände
- Note 2: tolerierbare, vereinzelte, noch nicht störende Rückstände, sehr fein verteilt, bei Zugabe von Wasser nicht gelierend
- Note 3: erkennbare, bei kritischer Beurteilung bereits störende Rückstände,
- ab Note 4: deutlich erkennbare und störende Rückstände in steigender Anzahl und Menge, Agglomerat- bis Klumpenbildung, bei Zugabe von Wasser gelierend

M1 erzielte sowohl im Handtuchtest als auch im Schüsseltest Noten von 1-2.

Zum Vergleich wurde ein Mittel V1 hergestellt, das dieselben Inhaltsstoffe im Endprodukt enthielt, bei dem aber das Copolymer nicht in Pulverform, sondern als etwa 30 Gew.-%ige wässrige Lösung in das Verfahren eingebracht worden war. Das überschüssige Wasser wurde anschließend in einer Wirbelschicht weggetrocknet. Das Schüttgewicht des Extrudats lag bei 770 g/l, der L-Test ergab einen Wert von 28%. Im Handtuchtest erhielt V1 die Note 3-4, im Schüsseltest sogar die Note 4.

Das Waschmittel M2 erwies sich als besonders günstig zum Waschen von farbigen Textilien. Zu seiner Herstellung wurden 65,71 Gew.-% des Sprühgetrockneten Granulats 2 (Zusammensetzung siehe unten) mit 11,83 Gew.-% eines in der Wirbelschicht hergestellten Alkylsulfat-Compounds (Zusammensetzung: 75 Gew.-% C₁₂-C₁₈-Alkylsulfat, 17 Gew.-% Natriumsulfat, 3 Gew.-% Natriumcarbonat, 1 Gew.-% Wasser, Rest Salze aus Lösungen), 2,96 Gew.-% copolymerem Natriumsalz der Acrylsäure und der Maleinsäure (Pulverform), 6,99 Gew.-% Trinatriumcitrat-dihydrat, 3,59 Gew.-% Polyethylenglykol mit einer relativen Molekulmasse von 4000 und 8,92 Gew.-% C₁₂-C₁₈-Fettalkohol mit

- 48 -

durchschnittlich 7 EO wie oben beschrieben zu einem Vorgemisch vermischt und extrudiert.

Das Extrudat wies bei der angegebenen Siebanalyse ein Schüttgewicht von 811 g/l auf und erzielte im oben beschriebenen Löslichkeitstest (L-Test) einen Wert von 2%. Der Schüsseltest ergab eine Note von 1-2.

Siebanalyse M1: auf Sieb	1,60 mm	2 Gew.-%
	1,25 mm	90 Gew.-%
	1,00 mm	7 Gew.-%
	0,80 mm	0 Gew.-%
durch Sieb 0,80 mm		1 Gew.-%

Zum Vergleich wurde wieder ein Mittel V2 hergestellt, das dieselben Inhaltsstoffe im Endprodukt enthielt, bei dem aber das Copolymer nicht in Pulverform, sondern als etwa 30 Gew.-%ige wäßrige Lösung in das Verfahren eingebracht worden war. Das überschüssige Wasser wurde anschließend in einer Wirbelschicht weggetrocknet. Das Schüttgewicht des Extrudats lag deutlich unterhalb von 800 g/l, der L-Test ergab einen Wert von oberhalb 20 %. Wurde das Alkylsulfat-Compound nicht koextrudiert, sondern gemäß der Lehre der deutschen Patentanmeldung DE-A-195 19 139 nachträglich zugemischt, so lag das Schüttgewicht des Extrudats bei 780 g/l, der L-Test ergab einen Wert von 7% und der Schüsseltest eine Note von 1-2.

Nach dem Aufbereiten von 90 Gew.-Teilen des Extrudats M2 mit 3 Gew.-Teilen Enzymgranulat, 4 Gew.-Teilen eines Schauminhibitor-Granulats, 2,5 Gew.-Teilen eines Polymeren (Repelotex®, Handelsprodukt der Firma Rhône-Poulenc) sowie 0,5 Gew.-Teilen Kieselsäure (zur nachträglichen Oberflächenbehandlung) wurde ein Mittel A2 erhalten, welches ein Schüttgewicht von 820 g/l (Schüttgewichtserhöhung!) mit einem L-Testwert von 7 % bei gleichgebliebener Schüsseltestnote aufwies.

Wurden hingegen 90 Gew.-Teile des Vergleichsextrudats mit zugemischtem Alkylsulfat-Compound entsprechend aufbereitet, so stieg der L-Test auf 12 % an, während das Schüttgewicht auf 735 g/l sank.

Erfundungsgemäße Mittel wurden auch hergestellt durch Einbringen von 3 bis 5 Gew.-% nichtionisches Tensid über ein sprühgetrocknetes Compound, welches anschließend mit dem nichtionischen Tensid aufbereitet worden war.

Erfindungsgemäße Mittel wurden beispielsweise auch hergestellt durch Einsatz eines Bindemittelgemisches aus Polyethylenglykol mit einer relativen Molekulmasse von 4000 und einem Cetylstearylalkohol mit durchschnittlich 20 EO in einem Gewichtsverhältnis von 1:2 bis 5:1.

Erfindungsgemäße Produkte wurden auch hergestellt, indem als Alkylbenzolsulfonat ein Natrium-C₉-C₁₃-Alkylbenzolsulfonat-Pulver aus 85 Gew.-% Alkylbenzolsulfonat, 4,5 Gew.-% Natriumcarbonat, 3,5 Gew.-% Natriumsulfat, 2 Gew.-% Natriumchlorid und 4 Gew.-% Wasser und unsulfurierte Anteile im Vorgemisch eingesetzt wurde. Die Extrudate wiesen in Abhängigkeit von ihrer sonstigen Rezeptur Werte im beschriebenen L-Test von weniger als 15 % bzw. von weniger als 10 % auf. Wurde in den Vergleichsbeispielen anstelle des Alkylbenzolsulfonat-Pulvers eine konzentrierte wäßrige Alkylbenzolsulfonat-Paste eingesetzt und das Wasser anschließend weggetrocknet, so wiesen alle Produkte im L-Test einen Wert oberhalb 20 % auf.

Zusammensetzungen der sprühgetrockneten Granulate:

Sprühgetrocknetes Granulat 1:	26,30 Gew.-% C₉-C₁₃-Alkylbenzolsulfonat
	1,10 Gew.-% Talgfettalkohol mit durchschnittlich 5 EO
	1,40 Gew.-% C₁₂-C₁₈-Natriumfettsäureseife
	9,40 Gew.-% Natriumcarbonat
	4,00 Gew.-% Copolymeres Natriumsalz der Acrylsäure und Maleinsäure

- 50 -

39,50 Gew.-% Zeolith A, bezogen auf wasserfreie
Aktivsubstanz)
2,80 Gew.-% amorphes Natriumdisilikat
13,60 Gew.-% Wasser
Rest Salze aus Lösungen

Sprühgetrocknetes Granulat 2: 12,07 Gew.-% C₉-C₁₃-Alkylbenzolsulfonat
3,00 Gew.-% C₁₂-C₁₈-Natriumfettsäureseife
0,03 Gew.-% Natriumhydroxid
4,15 Gew.-% Natriumcarbonat
0,80 Gew.-% Phosphonat
0,80 Gew.-% Polyvinylpyrrolidon
57,75 Gew.-% Zeolith A, bezogen auf wasserfreie
Aktivsubstanz
4,15 Gew.-% Copolymeres Natriumsalz der Acryl-
säure und der Maleinsäure
16,65 Gew.-% Wasser
Rest Salze aus Lösungen

Weitere erfindungsgemäße Mittel M3 bis M10 wiesen folgende Zusammensetzungen auf
und wurde wie vorhergehend beschrieben hergestellt:

Tabelle 1

Zusammensetzung	M3	M4	M5	M6
Sprühgetrocknetes Granulat 1	57	60	64	55
Natriumperboratmonohydrat	20	23	-	25
Polyethylenglykol (4000)	5	-	-	-
Polyethylenglykol (2000), einseitig methylendgruppenverschlossen	-	-	-	7
Fettsäuremethylester C _{16/18} + 12 EO	-	-	6	-
C _{12/16} -Fettalkohol + 7 EO	6	6	7	7
C _{12/16} -Fettalkylsulfat (92 Gew.-% Aktivsubstanz, 3,70 Gew.-% Natriumsulfat, 2,80 Gew.-% sonstige Salze aus Rohstoffen und unsulfurierte Anteile, 1,50 Gew.-% Wasser)	7	5	8	6
Fettalkohol-C _{12/14} -polyglycosid (78 Gew.-% Aktivsubstanz, 18 Gew.-% Wasserglas Modul 2,4, 5 Gew.-% Wasser)	5	-	-	-
C _{16/18} -Fettsäureethoxylat + 80 EO	-	6	-	-
Trinatriumcitratdihydrat	-	-	15	-

Tabelle 2

Zusammensetzung	M7	M8	M9	M10
Sprühgetrocknetes Granulat 1	72	51	54,5	52
Natriumperboratmonohydrat	-	20	20	20
Polyethylenglykol (4000)	6	-	5	-
Polyethylenglykol (2000), einseitig methylendgruppenverschlossen	-	6	-	7
C _{12/16} -Fettalkohol + 7 EO	7	8	7	-
C _{12/14} -Fettalkohol + 5 EO	-	-	-	7
C _{12/16} -Fettalkylsulfat (92 Gew.-%) Aktivsubstanz, 3,70 Gew.-% Natriumsulfat, 2,80 Gew.-% sonstige Salze aus Rohstoffen und unsulfurierte Anteile, 1,50 Gew.-% Wasser)	-	15	5	10
Fettalkohol-C _{12/14} -polyglycosid (78 Gew.-% Aktivsubstanz, 18 Gew.-% Wasserglas Modul 2,4, 5 Gew.-% Wasser)	-	-	-	4
Trinatriumcitratdihydrat	15	-	-	-
Tetraacetylethylenediamin (95 Gew.-%) TAED, 2 Gew.-% Carboxymethylcellulose, 2,75 Gew.-% Salze, 0,25 Gew.-% Wasser)	-	-	8,5	-

- 53 -

Ergebnisse des Schüsseltests für M3 bis M10:

M3 1-2

M4 1-2

M5 1

M6 1-2

M7 1

M8 1

M9 1-2

M10 1-2

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von teilchenförmigen Wasch- oder Reinigungsmitteln bzw. Compounds oder behandelten Rohstoffen hierfür mit Schüttgewichten oberhalb 600 g/l durch Zusammenfügen von Wasch- oder Reinigungsmittelcompounds und/oder -rohstoffen unter gleichzeitiger oder anschließender Formgebung, dadurch gekennzeichnet, daß zunächst ein festes Vorgemisch hergestellt wird, welches Einzelrohstoffe und/oder Compounds, die bei Raumtemperatur und einem Druck von 1 bar als Feststoff vorliegen und einen Schmelzpunkt bzw. Erweichungspunkt nicht unter 45 °C aufweisen, sowie gegebenenfalls bis zu 10 Gew.-% bei Temperaturen unter 45 °C und einem Druck von 1 bar flüssige nichtionische Tenside enthält, und unter Einsatz von Verdichtungskräften bei Temperaturen von mindestens 45 °C in ein Korn überführt sowie gegebenenfalls anschließend weiterverarbeitet oder aufbereitet wird, mit den Maßgaben, daß
 - das Vorgemisch im wesentlichen wasserfrei ist und
 - im Vorgemisch mindestens ein Rohstoff oder Compound, der bzw. das bei einem Druck von 1 bar und Temperaturen unterhalb von 45 °C in fester Form vorliegt, unter den Verarbeitungsbedingungen aber als Schmelze vorliegt, wobei diese Schmelze als polyfunktioneller, in Wasser löslicher Binder dient, welche bei der Herstellung der Mittel sowohl die Funktion eines Gleitmittels als auch eine Klebefunktion für die festen Wasch- oder Reinigungsmittelcompounds- bzw. -rohstoffe ausübt, bei der Wiederauflösung des Mittels in wässriger Flotte hingegen desintegrierend wirkt.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Vorgemisch insgesamt einen Wassergehalt von nicht mehr als 15 Gew.-% aufweist, wobei dieses Wasser nicht in freier Form vorliegt und vorzugsweise der Gehalt an nicht an Zeolith und/oder Silikaten gebundenem Wasser nicht mehr als 10 Gew.-% und insbesondere weniger als 7 Gew.-% beträgt.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß das Vorgemisch zusätzlich zu den festen Bestandteilen bis zu 10 Gew.-% bei Temperaturen unterhalb

von 45 °C und einem Druck von 1 bar flüssige nichtionische Tenside, insbesondere die üblicherweise in Wasch- oder Reinigungsmitteln eingesetzten alkoxylierten Alkohole, wie Fettalkohole oder Oxoalkohole mit einer C-Kettenlänge zwischen 8 und 20 und insbesondere durchschnittlich 3 bis 7 Ethylenoxideinheiten pro Mol Alkohol aufweist, wobei die Zugabe der flüssigen nichtionischen Tenside und des desintegrierend wirkenden Bindemittels in das Vorgemisch vorzugsweise getrennt erfolgt.

4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß der Schmelzpunkt der im Vorgemisch eingesetzten Einzelrohstoffe bzw. der Erweichungspunkt der im Vorgemisch eingesetzten Compounds oberhalb von 45 °C und vorzugsweise bei mindestens 50 °C liegt.
5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß im Vorgemisch Compounds und Rohstoffe eingesetzt werden, die zu 80 Gew.-%, vorzugsweise zu mindestens 85 Gew.-% und mit besonderer Bevorzugung zu mindestens 90 Gew.-% einen wesentlich höheren Erweichungspunkt bzw. Schmelzpunkt aufweisen als die Temperaturen, die unter den Verfahrensbedingungen erreicht werden.
6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß im Verdichtungsschritt in einem Temperaturbereich wenige Grade, beispielsweise 2 bis 20 °C, oberhalb des Schmelzpunkts bzw. oberhalb des Erweichungspunkts gearbeitet wird.
7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß ein oder mehrere Bindemittel eingesetzt werden, welche sich in einer Konzentration von 8 g Bindemittel auf 1 l Wasser bei 30 °C innerhalb von 90 Sekunden nahezu vollständig lösen.
8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß Bindemittel eingesetzt werden, welche bereits bei Temperaturen bis maximal 130°C, vorzugsweise bis maximal 100 °C und insbesondere bis 90 °C vollständig als

- Schmelze vorliegen.
9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß die Feststoffe zur Herstellung des festen und rieselfähigen Vorgemisches zunächst bei Raumtemperatur bis leicht erhöhten Temperaturen, die vorzugsweise unterhalb der Schmelztemperatur bzw. des Schmelzbereichs des Bindemittels liegen und insbesondere bei Temperaturen bis 35 °C, in einer üblichen Misch- und/oder Granuliervorrichtung vorgelegt werden.
 10. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß die Bindemittel als letzte Komponente in das Vorgemisch gegeben werden, wobei ihre Zumschung unter derartigen Bedingungen durchgeführt wird, daß eine möglichst gleichmäßige, homogene Verteilung des Bindemittels - als erstarnte Schmelze oder als Pulver - in dem Feststoffgemisch erreicht wird.
 11. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß die Einarbeitung des Bindemittels bei Temperaturen erfolgt, bei denen das Bindemittel in Form einer Schmelze vorliegt, wobei bevorzugte Temperaturen der Schmelze bei 60 bis 150 °C, insbesondere im Temperaturbereich von 80 bis 120 °C liegen.
 12. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß der Mischvorgang solange fortgesetzt wird, bis die Schmelze erstarrt ist und das Vorgemisch in fester, rieselfähiger Form vorliegt.
 13. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 12, dadurch gekennzeichnet, daß ein Vorgemisch eingesetzt wird, dessen Gehalt an Bindemittel bzw. Bindemitteln mindestens 2 Gew.-%, aber weniger als 15 Gew.-%, vorzugsweise weniger als 10 Gew.-% und unter besonderer Bevorzugung 3 bis 6 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Vorgemisch, beträgt.
 14. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 13, dadurch gekennzeichnet, daß eine Verfahrenstemperatur im eigentlichen Granulierungs-, Kompaktierungs-, Tablettierungs-, Pelletierungs- oder Extrusionsvorgang über dem Schmelzpunkt bzw.

- oberhalb der Temperatur, bei der das Bindemittel (oder die Bindemittel) als Schmelze vorliegt, eingestellt wird, wobei die Verfahrenstemperatur vorzugsweise aber nicht mehr als 20 °C über der Schmelztemperatur bzw. des Schmelzbereichs des Bindemittels liegt.
15. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 14, dadurch gekennzeichnet, daß das Bindemittel eine Schmelztemperatur bzw. einen Schmelzbereich bis maximal 150 °C, vorzugsweise bis maximal 100 °C und insbesondere bis 75 °C aufweist und die Verfahrenstemperatur 10 °C und insbesondere maximal 5 °C oberhalb der Schmelztemperatur bzw. der oberen Temperaturgrenze des Schmelzbereichs des Bindemittels liegt.
16. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 15, dadurch gekennzeichnet, daß die Dauer der Temperatureinwirkung zwischen der Vermischung/Homogenisierung des Vorgemisches und der Formgebung, also im Verdichtungsbereich zwischen 10 Sekunden und maximal 5 Minuten liegt und insbesondere maximal 3 Minuten beträgt.
17. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 16, dadurch gekennzeichnet, daß die Herstellung durch Extrusion erfolgt, wobei das Vorgemisch unter Druck verdichtet, plastifiziert, in Form feiner Stränge durch die Lochdüsenplatte im Extruderkopf extrudiert und schließlich mittels eines rotierenden Abschlagmessers, vorzugsweise zu etwa kugelförmigen (perlenförmigen) bis zylindrischen Granulatkörnern, verkleinert wird und die Temperaturführung im Übergangsbereich der Extruderschnecke, des Vorverteilers und der Düsenplatte derart gestaltet ist, daß die Schmelztemperatur des Bindemittels bzw. die obere Grenze des Schmelzbereichs des Bindemittels zumindest erreicht, vorzugsweise aber überschritten wird
18. Verfahren nach Anspruch 17, dadurch gekennzeichnet, daß die Dauer der Temperatureinwirkung im Kompressionsbereich der Extrusion maximal 2 Minuten beträgt und insbesondere in einem Bereich zwischen 30 Sekunden und 1 Minute liegt.
19. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 18, dadurch gekennzeichnet, daß das verdichtete Gut direkt nach dem Austritt aus dem Herstellungsapparat Temperaturen

nicht oberhalb von 80 °C, vorzugsweise zwischen 35 und 75 °C und insbesondere zwischen 40 bis 70 °C, beispielsweise bis 60 °C, aufweist.

20. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 19, dadurch gekennzeichnet, daß ein Vorgemisch mit relativ breiter Teilchengrößenverteilung und relativ hohen Anteilen an Feinkorn in ein Endprodukt mit relativ enger Teilchengrößenverteilung und relativ geringen Anteilen an Feinkorn überführt wird.
21. Teilchenförmiges Wasch- oder Reinigungsmittel, Compound oder behandelter Rohstoff hierfür mit Schüttgewichten oberhalb 600 g/l, hergestellt nach einem der Ansprüche 1 bis 20, wobei aus Compounds und/oder Rohstoffen hierfür zunächst ein festes Vorgemisch hergestellt wird, welches Einzelrohstoffe und/oder Compounds, die bei Raumtemperatur und einem Druck von 1 bar als Feststoff vorliegen und einen Schmelzpunkt bzw. Erweichungspunkt nicht unter 45 °C aufweisen, sowie gegebenenfalls bis zu 10 Gew.-% bei Temperaturen unter 45 °C und einem Druck von 1 bar flüssige nichtionische Tenside enthält, und unter Einsatz von Verdichtungskräften bei Temperaturen von mindestens 45 °C in ein Korn überführt sowie gegebenenfalls anschließend weiterverarbeitet oder aufbereitet wird, mit den Maßgaben, daß das Vorgemisch im wesentlichen wasserfrei ist und im Vorgemisch mindestens ein Rohstoff oder Compound, der bzw. das bei einem Druck von 1 bar und Temperaturen unterhalb von 45 °C in fester Form vorliegt, unter den Verarbeitungsbedingungen aber als Schmelze vorliegt, wobei die Schmelze als polyfunktioneller, in Wasser löslicher Binder dient, welche bei der Herstellung der Mittel sowohl die Funktion eines Gleitmittels als auch eine Kleberfunktion für die festen Wasch- oder Reinigungsmittelcompounds bzw. -rohstoffe ausübt, bei der Wiederauflösung des Mittels in wässriger Flotte hingegen desintegrierend wirkt, dadurch gekennzeichnet, daß das Löseverhalten des teilchenförmigen Wasch- oder Reinigungsmittels von dem Löseverhalten der eingesetzten Einzelrohstoffe und Compounds abhängig ist.
22. Mittel nach Anspruch 21, dadurch gekennzeichnet, daß es eine Waben-ähnliche Struktur aufweist, wobei die Waben mit Feststoff gefüllt sind.

23. Granuliertes oder extrudiertes Waschmittel nach Anspruch 21 oder 22, dadurch gekennzeichnet, daß es zu mindestens 80 Gew.-% aus erfindungsgemäß hergestellten Compounds und/oder behandelten Rohstoffen besteht und insbesondere zu mindestens 80 Gew.-% aus einem erfindungsgemäß hergestellten Basisgranulat oder Basisextrudat besteht, wobei es besonders vorteilhaft ist, wenn die restlichen Bestandteile ebenfalls Compounds oder behandelte Rohstoffe sind, welche gemäß einem der Ansprüche 1 bis 20 hergestellt wurden.
24. Mittel gemäß einem der Ansprüche 21 bis 23, dadurch gekennzeichnet, daß es als Außenhülle staubförmige oder zumindest feinteilige Inhaltsstoffe (die sogenannten Feinanteile) aufweist, welche durch Schmelzagglomeration angeklebt wurden.
25. Waschmittelformkörper, insbesondere Tablette, hergestellt nach einem der Ansprüche 1 bis 20, wobei aus Compounds und/oder Rohstoffen hierfür zunächst ein festes Vorgemisch hergestellt wird, welches Einzelrohstoffe und/oder Compounds, die bei Raumtemperatur und einem Druck von 1 bar als Feststoff vorliegen und einen Schmelzpunkt bzw. Erweichungspunkt nicht unter 45 °C aufweisen, sowie gegebenenfalls bis zu 10 Gew.-% bei Temperaturen unter 45 °C und einem Druck von 1 bar flüssige nichtionische Tenside enthält, und unter Einsatz von Verdichtungskräften bei Temperaturen von mindestens 45 °C in ein Korn überführt sowie anschließend weiterverarbeitet oder aufbereitet wird, mit den Maßgaben, daß das Vorgemisch im wesentlichen wasserfrei ist und im Vorgemisch mindestens ein Rohstoff oder Compound, der bzw. das bei einem Druck von 1 bar und Temperaturen unterhalb von 45 °C in fester Form vorliegt, unter den Verarbeitungsbedingungen aber als Schmelze vorliegt, wobei die Schmelze als polyfunktioneller, in Wasser löslicher Binder dient, welche bei der Herstellung der Mittel sowohl die Funktion eines Gleitmittels als auch eine Kleberfunktion für die festen Wasch- oder Reinigungsmittelcompounds bzw. -rohstoffe ausübt, bei der Wiederauflösung des Mittels in wässriger Flotte hingegen desintegrierend wirkt, dadurch gekennzeichnet, daß der Formkörper ein oder mehrere Sprengmittel enthält.

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 6 C11D17/06 C11D11/00 C11D17/00

According to International Patent Classification(IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 6 C11D

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 92 02608 A (HENKEL KGAA) 20 February 1992 see page 6, line 12 - page 7, line 11; claims ---	1-3, 5, 6, 8, 17
A	DE 41 24 701 A (HENKEL KGAA) 28 January 1993 cited in the application see claims; example 1 ---	1, 3, 5, 17, 21
A	DE 43 19 666 A (HENKEL KGAA) 15 December 1994 see column 4, line 48 - column 5, line 3; claims; examples ---	1-4, 8-10, 13, 17, 21, 23 -/-

Further documents are listed in the continuation of box C.

Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

1

Date of the actual completion of the international search

4 February 1998

Date of mailing of the international search report

18/02/1998

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized Officer

Grittern, A

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.

PCT/EP 97/04975

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 0 716 144 A (UNILEVER) 12 June 1996 see page 3, line 10 - page 4, line 20; claims ----	1,21,25
A	DATABASE WPI Section Ch, Week 9648 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A97, AN 96-483911 XP002054542 ANONYMOUS: "Granular washing and cleaning agents with increased rate of dissolution - obtd. by incorporating hydrophilic substance to form hydrophilic channels in granules" see abstract & RESEARCH DISCLOSURE, vol. 390, no. 007, 10 October 1996, EMSWORTH, GB, -----	1,21,22

Information on patent family members

International Application No
PCT/EP 97/04975

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 9202608 A	20-02-92	DE 4024759 A EP 0541603 A JP 5509119 T US 5334324 A	06-02-92 19-05-93 16-12-93 02-08-94
DE 4124701 A	28-01-93	AT 150084 T DE 59208196 D WO 9302176 A EP 0595946 A ES 2098520 T JP 6509369 T	15-03-97 17-04-97 04-02-93 11-05-94 01-05-97 20-10-94
DE 4319666 A	15-12-94	WO 9429429 A EP 0703975 A	22-12-94 03-04-96
EP 0716144 A	12-06-96	NONE	

A. Klassifizierung des Anmeldungsgegenstandes
 IPK 6 C11D17/06 C11D11/00 C11D17/00

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprässtoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
 IPK 6 C11D

Recherchierte aber nicht zum Mindestprässtoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	WO 92 02608 A (HENKEL KGAA) 20.Februar 1992 siehe Seite 6, Zeile 12 - Seite 7, Zeile 11; Ansprüche ---	1-3,5,6, 8,17
A	DE 41 24 701 A (HENKEL KGAA) 28.Januar 1993 in der Anmeldung erwähnt siehe Ansprüche; Beispiel 1 ---	1,3,5, 17.21
A	DE 43 19 666 A (HENKEL KGAA) 15.Dezember 1994 siehe Spalte 4, Zeile 48 - Spalte 5, Zeile 3; Ansprüche; Beispiele ---	1-4, 8-10,13, 17.21,23 -/-

Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweckmäßig erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung,

eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht koridiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfindenscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfindenscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

1

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

4. Februar 1998

18/02/1998

Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde
 Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patenttaan 2
 NL - 2280 HV Rijswijk
 Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl.
 Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Grittern, A

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	EP 0 716 144 A (UNILEVER) 12.Juni 1996 siehe Seite 3, Zeile 10 - Seite 4, Zeile 20; Ansprüche ---	1,21,25
A	DATABASE WPI Section Ch, Week 9648 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A97, AN 96-483911 XP002054542 ANONYMOUS: "Granular washing and cleaning agents with increased rate of dissolution - obt.d. by incorporating hydrophilic substance to form hydrophilic channels in granules" siehe Zusammenfassung & RESEARCH DISCLOSURE, Bd. 390, Nr. 007, 10.Oktober 1996, EMSWORTH, GB. -----	1,21,22

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 9202608 A	20-02-92	DE 4024759 A EP 0541603 A JP 5509119 T US 5334324 A	06-02-92 19-05-93 16-12-93 02-08-94
DE 4124701 A	28-01-93	AT 150084 T DE 59208196 D WO 9302176 A EP 0595946 A ES 2098520 T JP 6509369 T	15-03-97 17-04-97 04-02-93 11-05-94 01-05-97 20-10-94
DE 4319666 A	15-12-94	WO 9429429 A EP 0703975 A	22-12-94 03-04-96
EP 0716144 A	12-06-96	KEINE	

A Process for the Production of a Particulate Detergent

This invention relates to a process for the production of quick-dissolving, compacted particulate detergents or compounds or treated raw materials therefor and to detergents or compounds or treated raw materials therefor produced by this process which are of significantly better quality
5 from the point of view of the consumer.

Particulate detergents with bulk densities above 600 g/l have been known for some time. In past years, any increase in bulk density meant that the washing- and cleaning-active ingredients were concentrated so that the consumer not only had less volume to dispense, but also less
10 weight per wash cycle. Increases in bulk density and, above all, increases in the concentration of washing- or cleaning-active substances in the detergent were generally obtained at the expense of - in the eyes of the consumer - poorer solubility because the dissolving rate of the detergent used was reduced. This unwanted reduction in the dissolving rate is
15 attributable inter alia to the fact that many standard ionic and nonionic surfactants and, above all, corresponding surfactant mixtures tend to form gel phases when dissolved in water. Such gelation can occur even with surfactant contents of 10% by weight, based on the detergent as a whole, i.e. at surfactant levels commonly encountered in detergents. Experience
20 has shown that the tendency to form gel phases also increases with increasing compactness of the particle structure.

EP-B-0 486 592 describes granular or extruded detergents with bulk densities above 600 g/l which contain anionic and/or nonionic surfactants in quantities of at least 15% by weight and up to about 35% by weight. They
25 are produced by a process in which a solid free-flowing premix containing a plasticizer and/or lubricant of preferably water-containing surfactant pastes and/or aqueous polymer solutions is extruded under high pressures of 25 to 200 bar to form a strand which, after emerging from the multiple-bore extrusion die, is cut to a predetermined particle size by a cutting unit and

then spheronized. The premix consists at least partly of solid ingredients to which optionally liquid ingredients, such as nonionic surfactants liquid at room temperature, are added. As mentioned above, water-containing preparations are used as plasticizers and/or lubricants in preferred 5 embodiments. However, comparatively high-boiling organic liquids, optionally again in admixture with water, may also be used. The patent in question does not disclose any process conditions to be applied for extrusion in the absence of water. The extrudates produced may either be used as such as detergents or may be subsequently compounded with 10 other granules or powder components to form detergents. In view of the high compactness of the particles and their relatively high surfactant contents and also the user-friendly bead form which has a far smaller surface by comparison with conventional granules, the above-mentioned difficulties can arise in dependence upon the surfactant combinations 15 selected.

It is known from International patent application WO-A-93/15180 that the dissolving rate of extruded detergents can be improved by using short-chain alkyl sulfates, more particularly C₈ to at most C₁₆ alkyl sulfates, in the solid premix and introducing them into the premix in a certain way. 20 However, this measure is often not sufficient in itself to increase the dissolving rate of the detergent as a whole to the required extent.

In order to resolve the conflict between a high degree of compaction of the individual particles, above all the extrudate, on the one hand and the need for quick and, in particular, gelation-free redissolvability of the final 25 detergent in aqueous liquors on the other hand, it is proposed in German patent application DE 195 19 139.0 to formulate particulate detergents with a bulk density above 600 g/l which contain anionic and/or nonionic surfactants in quantities of at least 15% by weight in such a way that at least two different granular components – at least one extruded and at 30 least one non-extruded – are used, the surfactant content of the extruded

component including the soaps having to amount to at most 15% by weight, based on the particular extruded component. Other surfactant components of the final detergent are introduced into the detergent through one or more non-extruded component(s). Although this process does 5 solve the problem of gelation of highly compacted, high-surfactant detergents when used in a water-containing liquor, it is also attended by a number of new problems. Separation can occur, resulting in variations in the reproducibility of the desired washing result. In addition, not only is the extruded component of the detergent of high density, the dried extrudates 10 are also comparatively hard. Accordingly, under transportation, storage and in-use conditions, the comparatively soft granule component can be exposed to mechanical forces which lead partly to a reduction in size and hence to the formation of dust and fine particles through abrasion.

Conventional processes generally use both solid detergent 15 ingredients and ingredients which are liquid at room temperature. Aqueous solutions and/or dispersions are also widely used as granulation aids or – as in the case of EP-B-0 486 592 – as plasticizers and/or lubricants. Such procedures involve the risk of gel-like structures being formed during the actual production of the detergent and contributing to a reduction in 20 dissolving rate when the detergent is redissolved in the aqueous liquid. In addition, processes in which water, aqueous solutions or aqueous dispersions are used as granulation aids are attended by the disadvantage that, in most cases, an energy-consuming drying step has to be introduced to obtain a free-flowing and storable end product, in addition to which the 25 often very coarse agglomerates obtained have to be size-reduced and/or sieved (see also "**Size Enlargement by Agglomeration**", W. Pietsch, John Wiley & Sons, 1990, page 180). Another disadvantage of these processes is that, through the partial dissolution of solid and water-soluble constituents, more particularly under the influence of pressure during 30 extrusion, particle enlargement and crystallization can occur - again

and builders and the liquid components being nonionic surfactants, the nonionic surfactants generally being present in the form of an intimate mixture with a structure breaker, such as polyethylene glycol or polypropylene glycol or ethoxylated C₈₋₁₈ fatty alcohols containing 20 to 45 5 EO. Preferred liquid nonionic surfactants are ethoxylated, linear or 2-methyl-branched alcohols containing 8 to 20 carbon atoms in the carbon chain and, on average, 1 to 15 moles of ethylene oxide per mole of alcohol. Besides the structure breakers mentioned above, water is also mentioned as a basically suitable structure breaker, although its use is less preferred 10 because the detergents can lose water in storage due to their internal drying so that the desired effect of an improved dissolving rate by using a structure breaker is not developed to the full extent, if at all. According to the teaching of this International patent application, the mixtures of nonionic surfactants and structure breakers which are present either as 15 solutions or as dispersions may be used in any known granulation processes where separately produced compounds and/or raw materials are used. Their use in the extrusion process according to International patent application WO-A-91/02047 (or European patent EP-B-0 486 592) is also possible and even preferred. Accordingly, the use of aqueous 20 solutions, pastes or aqueous dispersions is also suggested, the water not being used as a structure breaker, as mentioned above, and normally being removed by drying after the extrusion step. Extrusion without the addition of water is not explicitly suggested; even in the Examples, aqueous solutions are added in addition to and separately from the mixture 25 of nonionic surfactant and structure breaker. Above all, however, the document in question does not mention any process conditions under which extrusion could be carried out in the absence of water.

European patent application EP-A-0 337 330 describes a process for increasing the bulk density of a spray-dried detergent by granulation in 30 a mixer in the presence of added nonionic compounds. These nonionic

compounds include ethoxylated and/or propoxylated nonionic surfactants, such as primary or secondary alcohols containing 8 to 20 carbon atoms and 2 to 20 moles of alkylene oxide per mole of alcohol, nonionic surfactants in particular containing 2 to 6 EO and having HLV values of 11 or less being added in the mixer. Ethylene glycols and propylene glycols may also be used as nonionic compounds. European patent application EP-A-0 711 828 describes a process for the production of tablets in which a coated particulate product is tabletted. The coating material is a water-soluble binding or disintegrating agent with melting temperatures of 35 to 10 90°C. However, the key feature mentioned is that the compacting/tabletting process should be carried out at temperatures of at least 28°C, but in any event below the melting temperature of the binder.

International patent application WO-A-96/10071 describes a process for the production of granules with bulk densities of at least 650 g/l and 15 surfactant contents of at least 40% by weight, the granulation process being carried out in a single step in a high-shear mixer at temperatures between room temperature and 60°C. Particles between 0.1 and 500 µm in size are used as solid starting materials, at least 15% by weight of the particles having to be larger than 50 µm in size, although enough small, 20 fine particles are present for the solid starting material to have a particularly large surface. The binders used are surfactant mixtures of anionic surfactants and nonionic surfactants in a ratio by weight of 2:8 to 8:2 which may contain up to 20% by weight of water. Primary C₁₂₋₁₅ alcohols containing 3 to 7 EO are mentioned as nonionic surfactants. It is of 25 particular advantage to carry out the described process using surfactant mixtures which contain up to 20% by weight of water because this increases the viscosity of the mixture and makes the process easier to control. In addition, the surfactant mixture may contain polyethylene glycols.

builder agglomerates in which 50 to 75 parts by weight of aluminosilicates or crystalline layer silicates are agglomerated with 20 to 35 parts by weight of a binder. Suitable binders are, above all, highly viscous anionic surfactant pastes which may contain between 0 and 90% by weight of water.

5 However, polymers, such as polyethylene glycols with molecular weights of 1,000 to 20,000, are also suitable, as are mixtures thereof and typical nonionic surfactants, such as C₉₋₁₆ alcohols containing 4 to 8 EO providing their melting range does not begin below 35°C or below 45°C. The agglomeration process takes place in a so-called intensive mixer with a
10 specific, relatively high energy input. If the energy input exceeds the levels mentioned, overagglomeration occurs to the point where a dough-like compound is obtained. If the energy input is below the levels mentioned, only fine-particle powders or very light agglomerates with an undesirably broad particle size distribution are obtained.

15 By contrast, the problem addressed by the present invention was to provide particulate detergents or compounds or treated raw materials therefor which, even with a reduced surface and, more particularly, with a spherical shape (beads), would show better disintegrating behavior on dissolution in the aqueous liquor. In addition, the process would be
20 economically favorable and would not involve any expensive drying steps.

In a first embodiment, therefore, the present invention relates to a process for the production of particulate detergents or compounds or treated raw materials therefor with bulk densities above 600 g/l by joining detergent compounds and/or raw materials with simultaneous or
25 subsequent shaping, characterized in that a solid premix containing individual raw materials and/or compounds, which are solid at room temperature under a pressure of 1 bar and which have a melting point or softening point of no lower than 45°C, and optionally up to 10% by weight of nonionic surfactants liquid at temperatures below 45°C and under a
30 pressure of 1 bar is initially produced and converted into particles by

application of compacting forces at temperatures of at least 45°C and the particles obtained are optionally further processed or compounded, with the provisos that

- the premix is substantially water-free and
- 5 - the premix contains at least one raw material or compound which is solid under a pressure of 1 bar and at temperatures below 45°C, but which is present as a melt under the processing conditions, this melt acting as a polyfunctional water-soluble binder which, in the production of the detergents, serves both as a lubricant and as an adhesive for the solid detergent compounds or raw materials, but which has a disintegrating effect when the detergent is redissolved in water.

In the context of the invention, the expression "substantially water-free" is understood to apply to a state in which the content of liquid water,

- 15 i.e. water which is not present as water of hydration and/or water of constitution, is below 2% by weight, preferably below 1% by weight and, more preferably, even below 0.5% by weight, based on the premix. Accordingly, water can only be introduced into the process for producing the premix in chemically and/or physically bound form or as a constituent of
- 20 the raw materials or compounds present as solids at temperatures below 45°C and under a pressure of 1 bar, but not as a liquid, solution or dispersion. The premix advantageously has a total water content of not more than 15% by weight, i.e. the water is present in chemically and/or physically bound form and not in liquid, free form. In a particularly preferred embodiment, the content of water not bound to zeolite and/or to silicates in the solid premix is no more than 10% by weight, preferably less than 7% by weight and, more preferably, between at most 2% by weight and 5% by weight.

- 30 Particulate detergents in the context of the present invention are preferably detergents which do not contain any dust-like particles and

- which, in particular, contain no particles smaller than 200 µm in size. Particle size distributions in which at least 90% by weight of the particles have a diameter of at least 400 µm are particularly preferred. In one particularly preferred embodiment of the invention, at least 70% by weight, 5 advantageously at least 80% by weight and, more preferably, up to 100% by weight of the detergents, compounds or treated raw materials produced consist of spherical (bead-like) particles with a particle size distribution in which at least 80% by weight of the particles are between 0.8 and 2.0 mm in size.
- 10 Detergents in the context of the invention are understood to be compositions which may be used for washing or cleaning without other ingredients normally having to be added. By contrast, a compound consists of at least 2 components normally used in detergents. However, compounds are normally only used in admixture with other components, 15 preferably together with other compounds. A treated raw material in the context of the invention is a relatively fine-particle raw material which has been converted into a relatively coarse particle by the process according to the invention. Strictly speaking, a treated raw material in the context of the invention is a compound where the material used for the treatment is an 20 ingredient typically used in detergents.
- The ingredients used in the process according to the invention, except for the nonionic surfactants liquid at temperatures below 45°C/1 bar pressure, may be separately produced compounds and also raw materials which are present in powder or particulate form (fine to coarse particles), 25 but which in any event are solid at room temperature/1 bar pressure. The particles may be, for example, beads produced by spray drying or (fluidized-bed) granules, etc. Basically, the composition of the compounds is not crucial to the invention, except for their water content which has to be gauged in such a way that, as mentioned above, the premix is substantially 30 water-free and preferably contains no more than 10% by weight of water of

hydration and/or water of constitution. In one preferred embodiment, overdried compounds are used in the premix. Such compounds may be obtained, for example, by spray drying, the temperature being controlled in such a way that the tower exit temperatures are above 100°C, for example 5 110°C or higher. Solid compounds serving as carriers for liquids, for example liquid nonionic surfactants or silicone oil and/or paraffins, may also be used in the premix. These compounds may contain water within the limits mentioned above, the compounds being free-flowing and remaining free-flowing or at least transportable even at relatively high 10 temperatures of at least 45°C. In a particularly preferred embodiment, however, compounds containing at most 10% by weight and, more particularly, at most 7% by weight of water, based on the premix, are used in the premix. Free water, i.e. water which is not bound in any way to a solid and which is therefore present "in liquid form" is preferably not present 15 at all in the premix because even very small quantities, for example of 0.2 or 0.5% by weight, based on the premix, are sufficient to partly dissolve the basically water-soluble binder. This would result in the melting point or softening point being reduced and the end product losing both flowability and bulk density.

20 It has surprisingly been found that the solid raw material to which or the solid compound in which the water is bound is by no means irrelevant. Thus, water attached to builders, such as zeolite or silicates (for a description of the substances, see below), more particularly to zeolite A, zeolite P or MAP and/or to zeolite X, may be regarded as relatively non-critical. By contrast, water bound to other solid components than the builders mentioned is preferably present in the premix in quantities of less 25 than 3% by weight. Accordingly, in one preferred embodiment of the invention, the content of bound water in the premix is no more than 10% by weight and/or the content of water which is not bound to zeolite and/or to silicates is less than 7% by weight and, more particularly, at most 2 to 5% 30

by weight. In one particularly advantageous embodiment, the premix does not contain any water which is not bound to the builders. However, this is technically difficult to achieve because, in general, traces of water at least are always introduced by the raw materials and compounds.

5 The content of non-aqueous liquids at temperatures below 45°C in the solid compounds used in the premix is preferably also or additionally up to 10% by weight and advantageously up to 6% by weight, based on the premix. In one particular embodiment, solid compounds containing typical nonionic surfactants liquid at temperatures below 45°C/1 bar pressure,
10 which have been separately produced by any of the known methods, for example by spray drying, granulation or spraying of carrier beads, are used in the premix. It is possible in this way to produce premixes which accommodate, for example, up to about 10% by weight and preferably less, more particularly up to at most 8% by weight and, for example,
15 between 1 and 5% by weight of nonionic surfactants, based on the final detergent.

Compounds which contain water in the form described above and/or as a carrier for liquids, more particularly for nonionic surfactants liquid at room temperature, i.e. which contain these ingredients liquid at room
20 temperature and which may be used in accordance with the invention, never have a softening point below 45°C. Similarly, the separately produced individual raw materials have a melting point of at least 45°C. In a preferred embodiment, the melting point or rather the softening point of all the individual raw materials and compounds used in the premix is above
25 45°C and, advantageously, is at least 50°C.

In one preferred embodiment of the invention, at least 80% by weight, more particularly at least 85% by weight and, with particular advantage, at least 90% by weight of the compounds and individual raw materials used in the premix have a softening point or melting point far higher than the temperatures reached under the process conditions. In
30

practice, the process temperatures will not be above 150°C and, preferably, will not be above 120°C for economic reasons alone. Accordingly, at least 80% by weight of the compounds and individual raw materials used will have a softening point or melting point above 150°C. In 5 general, the softening point or melting point is even far above that temperature. If ingredients which decompose under the effect of temperature, for example peroxy bleaching agents, such as perborate or percarbonate, are used, the decomposition temperature of these ingredients under a pressure of 1 bar and, more particularly, at the 10 relatively high pressures prevailing in the preferred extrusion processes according to the invention is also significantly above 45°C.

In addition to the solid components, the premix may contain up to 10% by weight of nonionic surfactants liquid at temperatures below 45°C/1 bar pressure, more particularly the alkoxylated alcohols typically used in 15 detergents, such as fatty alcohols or oxoalcohols containing between 8 and 20 carbon atoms and more particularly an average of 3 to 7 ethylene oxide units per mole of alcohol (for a more detailed description, see below). The liquid nonionic surfactants may be added in the quantities which ensure that the premix is present in free-flowing form. If liquid nonionic surfactants 20 of the type in question are introduced into the premix, liquid nonionic surfactants and the disintegrating binder are preferably introduced into the process separately from one another. In one preferred embodiment of the invention, the liquid nonionic surfactants are applied, more particularly by nozzles, to and absorbed by the powder stream in a continuous process.

25 However, the premix also contains at least one raw material or at least one compound which acts as a binder and which, although solid at room temperature, is present in liquid form, i.e. in the form of a melt, under the process conditions during the compaction step. The binder itself may be sprayed in molten form onto the premix or may be added dropwise to 30 the premix. On the other hand, however, it has also proved to be of

- advantage to introduce the binder into the premix in solid form as a powder. The melting point or softening point of the binder under a pressure of 1 bar is at least 45°C and (more particularly for economic reasons) is preferably below 200°C and, more preferably, up to at most 5 150°C. If the binder is introduced into the premix in the form of a melt, the temperature in the melting vessel is also above 45°C up to at most about 200°C. The temperature in the melting vessel may easily be far higher than the melting temperature or rather the softening point of the binder or binder mixture.
- 10 The nature of a suitable binder and the temperature prevailing in the compacting step of the production process are interdependent. Since it has been found to be of advantage for the binder to be distributed as uniformly as possible in the material to be compacted in the compacting step of the process, temperatures at which the binder at least softens and, 15 preferably, is present completely and not just partly in molten form must prevail in the compacting step of the process. If, therefore, the binder selected has a high melting point or a high softening point, a temperature which ensures that the binder melts must be established in the compacting step of the production process. In addition, depending on the desired 20 composition of the end product, temperature-sensitive raw materials should also lend themselves to processing. In this case, the upper temperature limit is imposed by the decomposition temperature of the sensitive raw material, the compacting step preferably being carried out at temperatures significantly below the decomposition temperature of this raw material. By 25 contrast, the lower limit to the melting point or rather to the softening point is of such considerable significance because, with softening points or melting points below 45°C, the end product obtained will generally tend to become tacky even at room temperature and slightly elevated temperatures of around 30°C, i.e. at summer temperatures, and under 30 storage or transportation conditions. It has proved to be of particular

advantage to carry out the compacting step a few degrees, for example 2 to 20°C, above the melting point or rather above the softening point.

Without wishing to be confined to this theory, applicants are of the view that, by virtue of the homogeneous distribution of the binder in the premix, the solid compounds and the individual raw materials optionally present are coated by the binder under the process conditions of the compacting step and then bonded to one another in such a way that the end products are made up almost exactly of these numerous small individual particles that are held together by the binder which acts as a preferably thin partition between these individual particles. In idealized form, the structure may be described as resembling a honeycomb in which the cells are filled with solids (compounds or individual raw materials). On contact with water, even cold water, i.e. for example at the beginning of an automatic wash cycle, the thin partitions mentioned dissolve or disintegrate almost instantaneously. Surprisingly, this is also the case when, basically, the binder does not dissolve quickly in water at room temperature, for example because of a crystal structure. However, binders which, in a test as described above, can be almost completely dissolved in 90 seconds in a concentration of 8 g of binder to 1 liter of water at 30°C are preferably used.

Accordingly, the binder(s) must be of the type which retain(s) its/their adhesive properties, even at temperatures well above the melting point or rather the softening point. On the other hand, it is also crucial to the choice of the binder(s) used in terms of type and quantity that, although the binding properties remain intact after recooling within the end product, so that the cohesion of the end product is ensured, the end product itself does not become tacky under standard storage and transportation conditions.

In the interests of simplicity, the binder will hereinafter be referred to solely as "a binder" or "the binder". However, it is emphasized that, basically, several different binders and mixtures of different binders may

always be used.

One preferred embodiment of the invention is characterized by the use of a binder which is completely present as a melt at temperatures of up to at most 130°C, preferably at temperatures of up to at most 100°C and more preferably at temperatures of up to 90°C. Accordingly, the binder should be selected according to the particular process and process conditions or, if it is desired to use a certain binder, the process conditions, particularly the process temperature, should be adapted to the binder.

Preferred binders which may be used either individually or in the form of mixtures with other binders are polyethylene glycols, 1,2-polypropylene glycols and modified polyethylene glycols and polypropylene glycols. The modified polyalkylene glycols include, in particular, the sulfates and/or the disulfates of polyethylene glycols or polypropylene glycols with a relative molecular weight of 600 to 12,000 and, more particularly, in the range from 1,000 to 4,000. Another group consists of mono- and/or disuccinates of polyalkylene glycols which, in turn, have relative molecular weights of 600 to 6,000 and, preferably, in the range from 1,000 to 4,000. A more detailed description of the modified polyalkylene glycol ethers can be found in the disclosure of International patent application WO-A-93/02176. In the context of the invention, polyethylene glycols include polymers which have been produced using C₃₋₅ glycols and also glycerol and mixtures thereof besides ethylene glycol as starting molecules. In addition, they also include ethoxylated derivatives, such as trimethylol propane containing 5 to 30 EO.

The polyethylene glycols preferably used may have a linear or branched structure, linear polyethylene glycols being particularly preferred.

Particularly preferred polyethylene glycols include those having relative molecular weights in the range from 2,000 to 12,000 and, advantageously, around 4,000. Polyethylene glycols with relative molecular weights below 3,500 and above 5,000 in particular may be used in

combination with polyethylene glycols having a relative molecular weight of around 4,000. More than 50% by weight of such combinations may advantageously contain polyethylene glycols with a relative molecular weight of 3,500 to 5,000, based on the total quantity of polyethylene 5 glycols. However, polyethylene glycols which, basically, are present as liquids at room temperature/1 bar pressure, above all polyethylene glycol with a relative molecular weight of 200, 400 and 600, may also be used as binders. However, these basically liquid polyethylene glycols should only be used in the form of a mixture with at least one other binder, this mixture 10 again having to satisfy the requirements according to the invention, i.e. must have a melting point or softening point at least above 45°C.

The modified polyethylene glycols also include polyethylene glycols end-capped on one or more sides, the end groups preferably being C₁₋₁₂ alkyl chains which may be linear or branched. In particular, the terminal 15 groups have C₁₋₆ and, above all, C₁₋₄ alkyl chains, isopropyl and isobutyl or tert.butyl being other possible alternatives.

Polyethylene glycol derivatives end-capped on one side may also correspond to the formula C_x(EO)_y(PO)_z, where C_x may be a C₁₋₂₀ alkyl chain, y may be a number of 50 to 500 and z may be a number of 0 to 20. 20 Where z = 0, the polyethylene glycol derivatives overlap with compounds corresponding to the preceding paragraph.

However, EO-PO polymers (x = 0) may also be used as binders.

Other suitable binders are low molecular weight polyvinyl pyrrolidones and derivatives thereof with relative molecular weights of up to 25 at most 30,000. Relative molecular weight ranges of 3,000 to 30,000, for example around 10,000, are preferred. Polyvinyl pyrrolidones are preferably not used as sole binder, but in combination with other binders, more particularly in combination with polyethylene glycols.

Other suitable binders are raw materials which, as raw materials, 30 basically exhibit washing- or cleaning-active properties, i.e. for example

nonionic surfactants with melting points of at least 45°C or mixtures of nonionic surfactants and other binders. Preferred nonionic surfactants include alkoxylated fatty or oxoalcohols, more particularly C₁₂₋₁₈ alcohols. Degrees of alkoxylation, more particularly degrees of ethoxylation, of on 5 average 18 to 100 AO, more particularly EO, per mole of alcohol and mixtures thereof have proved to be particularly advantageous. Above all, fatty alcohols containing on average 18 to 35 EO and, more particularly, an average of 20 to 25 EO show advantageous binder properties in the context of the present invention. Binder mixtures may also contain 10 ethoxylated alcohols containing on average fewer EO units per mole of alcohol, for example tallow fatty alcohol containing 14 EO. However, these alcohols with a relatively low degree of ethoxylation are preferably used solely in admixture with alcohols having a relatively high degree of ethoxylation. The binders advantageously contain less than 50% by weight 15 and, more particularly, less than 40% by weight, based on the total quantity of binder used, of alcohols with a relatively low degree of ethoxylation. Above all, nonionic surfactants typically used in detergents, such as C₁₂₋₁₈ alcohols containing on average 3 to 7 EO, which are basically liquid at room temperature, are preferably present in the binder mixtures in only 20 such quantities that less than 10% by weight, more particularly less than 8% by weight and advantageously less than 2% by weight of these nonionic surfactants, based on the end product of the process, are available. As described above, however, it is by no means preferred to use nonionic surfactants liquid at room temperature in the binder mixtures. In 25 one particularly advantageous embodiment, therefore, nonionic surfactants of the type in question do not form part of the binder mixture because not only do they reduce the softening point of the mixture, they can also contribute towards tackiness of the end product and, because of their tendency to gel on contact with water, often fail adequately to satisfy the 30 requirement that the binder/partition in the end product should dissolve

quickly. In addition, the binder mixture preferably does not contain the anionic surfactants typically encountered in detergents or their precursors, namely anionic surfactant acids. By contrast, C₁₂₋₁₈ fatty alcohols, C₁₆₋₁₈ fatty alcohols or pure C₁₈ fatty alcohol containing more than 50 EO and 5 preferably about 80 EO have proved to be eminently suitable binders which may be used either on their own or in combination with other binders.

Other nonionic surfactants suitable as binders are the fatty acid methyl ester ethoxylates with no tendency to gel, more particularly those containing on average 10 to 25 EO (for a more detailed description of this 10 group of substances, see below). Particularly preferred representatives of this group of substances are methyl esters based predominantly on C₁₆₋₁₈ fatty acids, for example hydrogenated beef tallow methyl ester containing on average 12 EO or 20 EO.

Another group of substances which may be used as binders for the 15 purposes of the present invention are ethoxylated fatty acids containing 2 to 100 EO of which the "fatty acid" chains may be linear or branched in accordance with the invention. Ethoxylates with a narrow homolog distribution (NRE) and/or with a melting point above 50°C are particularly preferred. Fatty acid ethoxylates such as these may be used either as sole 20 binder or in combination with other binders whereas the non-ethoxylated sodium and potassium soaps are less preferred and are only used in combination with other binders.

However, hydroxy mixed ethers, which may be obtained by ring opening of epoxides of unsaturated fatty acid esters in accordance with the 25 teaching of European patent application EP-A-0 754 667 (BASF) are also suitable as binders, particularly in combination with polyethylene glycols, the above-mentioned fatty acid methyl ester ethoxylates or fatty acid ethoxylates.

Surprisingly, water-free swollen polymers, more particularly starch 30 diphosphate/glycerol, polyvinyl pyrrolidone/glycerol and modified cellulose/

glycerol, for example hydroxypropyl cellulose/glycerol, have also proved to be eminently suitable binders. 5 to 20% by weight "solutions" of the polymers in glycerol, more particularly about 10% by weight "solutions", are of particular advantage in this regard.

5 One preferred embodiment of the invention is characterized by the use as binder of a mixture containing C₁₂₋₁₈ cocofatty alcohol or tallow fatty alcohol with on average 20 EO and polyethylene glycol with a relative molecular weight of 400 to 4,000.

Another preferred embodiment of the invention is characterized by
10 the use as binder of a mixture containing predominantly C₁₆₋₁₈-fatty-acid-based methyl ester with on average 10 to 25 EO, more particularly hydrogenated beef tallow methyl ester with on average 12 EO or 20 EO, and a C₁₂₋₁₈ cocofatty alcohol or tallow fatty alcohol with on average 20 EO and/or polyethylene glycol with a relative molecular weight of 400 to 4,000.

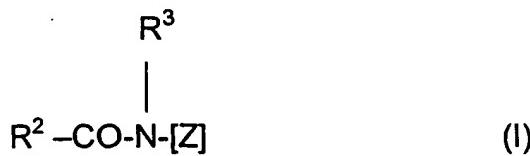
15 Binders based either solely on polyethylene glycols with a relative molecular weight of around 4,000 or on a mixture of C₁₂₋₁₈ cocofatty alcohol or tallow fatty alcohol with on average 20 EO and one of the above-described fatty acid methyl ester ethoxylates or on a mixture of C₁₂₋₁₈ cocofatty alcohol or tallow fatty alcohol with on average 20 EO, one of the
20 above-described fatty acid methyl ester ethoxylates and a polyethylene glycol, more particularly with a relative molecular weight of around 4,000, have proved to be particularly advantageous embodiments of the invention. Mixtures of polyethylene glycol with a relative molecular weight of around 4,000 with the fatty acid methyl ester ethoxylates mentioned or with C₁₆₋₁₈
25 fatty alcohol containing 20 EO in a ratio by weight of 1:1 or higher are particularly preferred.

Although other raw materials, such as trimethylol propylenes, etc. (commercial products of BASF, Federal Republic of Germany) may be present in binder mixtures, more particularly in combination with
30 polyethylene glycols, they may not be used as sole binder because,

although they perform a binder/adhesive function, they do not have a disintegrating effect.

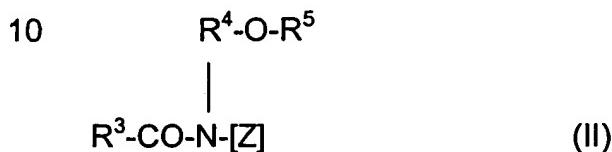
- In addition, alkyl glycosides corresponding to the general formula RO(G)_x, where R is a primary linear or methyl-branched, more particularly
- 5 2-methyl-branched, aliphatic radical containing 8 to 22 and preferably 12 to 18 carbon atoms and G stands for a glucose unit containing 5 or 6 carbon atoms, preferably for glucose, may be used as further binders either on their own or in combination with other binders. The degree of oligomerization x, which indicates the distribution of monoglycosides and
- 10 oligoglycosides, is a number of 1 to 10 and preferably a number of 1.2 to 1.4. Alkyl glycosides with a softening point above 80°C and a melting point above 140°C are particularly suitable. Highly concentrated compounds containing at least 70% by weight of alkyl glycosides and preferably at least 80% by weight of alkyl glycosides are also suitable. Using powerful shear
- 15 forces, the melt agglomeration step and, in particular, the melt extrusion step may be carried out with such highly concentrated compounds at temperatures above the softening point but still below the melting temperature. Although alkyl glycosides may also be used as sole binders, it is preferred to use mixtures of alkyl glycosides and other binders.
- 20 Mixtures of polyethylene glycols and alkyl glycosides, advantageously in ratios by weight of 25:1 to 1:5 and, more preferably, 10:1 to 2:1 are particularly suitable.

- Other suitable binders, especially in combination with polyethylene glycols and/or alkyl glycosides, are polyhydroxyfatty acid amides corresponding to formula (I)
- 25



where R²CO is an aliphatic acyl group containing 6 to 22 carbon atoms, R³ is hydrogen, an alkyl or hydroxyalkyl group containing 1 to 4 carbon atoms and [Z] is a linear or branched polyhydroxyalkyl group containing 3 to 10 carbon atoms and 3 to 10 hydroxyl groups. The polyhydroxyfatty acid amides are preferably derived from reducing sugars containing 5 or 6 carbon atoms, especially glucose.

The group of polyhydroxy fatty acid amides also includes compounds corresponding to formula (II):



where R³ is a linear or branched alkyl or alkenyl group containing 7 to 12 carbon atoms, R⁴ is a linear, branched or cyclic alkyl group or an aryl group containing 2 to 8 carbon atoms and R⁵ is a linear, branched or cyclic alkyl group or an aryl group or a hydroxyalkyl group containing 1 to 8 carbon atoms, C₁₋₄ alkyl or phenyl groups being preferred, and [Z] is a linear polyhydroxyalkyl radical, of which the alkyl chain is substituted by at least two hydroxyl groups, or alkoxyated, preferably ethoxylated or propoxylated, derivatives of this group. In this case, too, [Z] is preferably obtained by reductive amination of a sugar, such as glucose, fructose, maltose, lactose, galactose, mannose or xylose. The N-alkoxy- or N-aryloxy-substituted compounds may then be converted into the desired polyhydroxyfatty acid amides, for example by reaction with fatty acid methyl esters in the presence of an alkoxide as catalyst in accordance with the teaching of International patent application WO-A-95/07331. Particularly preferred glucamides melt at temperatures as low as 95 to 105°C. However, in their case, too, as with the alkyl glycosides, working temperatures above the softening temperature but below the melting

temperature are normally sufficient in the process according to the invention.

The content of binder(s) in the premix is preferably at least 2% by weight but less than 15% by weight, more particularly less than 10% by weight and, with particular advantage, from 3 to 6% by weight, based on the premix. In one particular embodiment, the water-free swollen polymers are used in quantities below 10% by weight, advantageously in quantities of 4 to 8% by weight and preferably in quantities of 5 to 6% by weight.

In one preferred embodiment of the process according to the invention, the solid free-flowing premix is prepared by initially mixing the solids together in a standard mixer and/or granulator at room temperature to slightly elevated temperatures preferably below the melting temperature or rather the softening point of the binder and, more particularly, at temperatures of up to 35°C. These solids also include those which may be used as plasticizers and/or lubricants in accordance with European patent EP-B-0 486 592. These include in particular anionic surfactants, such as alkyl benzenesulfonates and/or (fatty)alkyl sulfates, but also polymers, such as polymeric polycarboxylates. The various possible anionic surfactants and polymers are described in detail hereinafter in the listing of possible ingredients. In addition, the function of a lubricant may also be performed by the binder(s) or the binder mixtures.

The binders are preferably added as the last component. As mentioned above, they may be added as solids, i.e. at a processing temperature below their melting point or rather their softening point, or as a melt. However, they are advantageously added under such conditions that the binder is uniformly distributed in the mixture of solids. With very fine-particle binders, this can be done at temperatures below 40°C, for example at temperatures of the binder of 15 to 30°C. However, the binder preferably has temperatures at which it is already present in the form of a melt, i.e. above the softening point, more particularly in the form of a

complete melt. Preferred melt temperatures are in the range from 60 to 150°C, melt temperatures in the range from 80 to 120°C being particularly preferred. During the mixing process, which takes place at room temperature to slightly elevated temperature, but below the softening point 5 or rather the melting point of the binder, the melt solidifies almost instantaneously and, according to the invention, the premix is present in solid free-flowing form. At all events, the mixing process is advantageously continued until the melt has solidified and the premix is present in solid, free-flowing form.

10 The joining of the detergent compounds and/or raw materials with simultaneous or subsequent shaping may be carried out by standard methods in which compacting forces are applied, such as granulation, compacting, for example roll compacting or extrusion, or tabletting, optionally in the presence of typical disintegrating agents, and pelleting. 15 Spray-dried granules may also be used as preformed compounds in the premix, although the invention is by no means confined to this option. On the contrary, spray-dried granules are preferably not used in the process according to the invention because even very fine-particle raw materials containing dust-like particles can readily be processed in accordance with 20 the invention without having to be pre-compounded, for example spray-dried, beforehand.

According to the invention, the actual granulation, compacting, tabletting, pelleting or extrusion process is carried out at temperatures which, at least in the compacting step, at least correspond to the 25 temperature of the softening point if not to the temperature of the melting point of the binder. In one preferred embodiment of the invention, the process temperature is significantly above the melting point or above the temperature at which the binder is present as a melt. In a particularly preferred embodiment, however, the process temperature in the compacting step is no more than 20°C above the melting temperature or 30

the upper limit to the melting range of the binder. Although, technically, it is quite possible to adjust even higher temperatures, it has been found that a temperature difference in relation to the melting temperature or to the softening temperature of the binder of 20°C is generally quite sufficient and

5 even higher temperatures do not afford any additional advantages. Accordingly, it is particularly preferred, above all on energy grounds, to carry out the compacting step above, but as close as possible, to the melting point or rather to the upper temperature limit of the melting range of the binder. Controlling the temperature in this way has the further

10 advantage that even heat-sensitive raw materials, for example peroxy bleaching agents, such as perborate and/or percarbonate, and also enzymes, can be increasingly processed without serious losses of active substance. The possibility of carefully controlling the temperature of the binder, particularly in the crucial compacting step, i.e. between mixing/

15 homogenizing of the premix and shaping, enables the process to be carried out very favorably in terms of energy consumption and with no damaging effects on the temperature-sensitive constituents of the premix because the premix is only briefly exposed to the relatively high temperatures. The period of exposure to those temperatures is preferably between 10

20 seconds and at most 5 minutes and, more particularly, at most 3 minutes.

The fact that the process is carried out in the substantial absence of water not only enables peroxy bleaching agents to be processed without any losses of activity, it also enables peroxy bleaching agents and bleach activators (for an exact description, see below) to be processed together

25 without any serious losses of activity.

In one preferred embodiment of the invention, the process according to the invention is carried out by extrusion as described, for example in European patent EP-B-0 486 592 or International patent applications WO-A-93/02176 and WO-A-94/09111. In this extrusion process, a solid premix

30 is extruded under pressure to form a strand and, after emerging from the

multiple-bore extrusion die, the strands are cut into granules of predetermined size by means of a cutting unit. The solid, homogeneous premix contains a plasticizer and/or lubricant of which the effect is to soften the premix under the pressure applied or under the effect of specific energy, so that it can be extruded. Preferred plasticizers and/or lubricants are surfactants and/or polymers which, except for the nonionic surfactants mentioned above, may be introduced into the premix in solid form, but not in liquid form and especially not in the form of an aqueous liquid in accordance with the present invention.

Particulars of the actual extrusion process can be found in the above-cited patents and patent applications to which reference is hereby expressly made. In one preferred embodiment of the invention, the premix is delivered, preferably continuously, to a planetary roll extruder or to a twin-screw extruder with co-rotating or contra-rotating screws, of which the barrel and the extrusion/granulation head can be heated to the predetermined extrusion temperature. Under the shear effect of the extruder screws, the premix is compacted under a pressure of preferably at least 25 bar or – with extremely high throughputs – even lower, depending on the apparatus used, plasticized, extruded in the form of fine strands through the multiple-bore extrusion die in the extruder head and, finally, size-reduced by means of a rotating cutting blade, preferably into spherical or cylindrical granules. The bore diameter of the multiple-bore extrusion die and the length to which the strands are cut are adapted to the selected granule size. In this embodiment, granules are produced in a substantially uniformly predetermined particle size, the absolute particle sizes being adaptable to the particular application envisaged. In general, particle diameters of up to at most 0.8 cm are preferred. Important embodiments provide for the production of uniform granules in the millimeter range, for example in the range from 0.5 to 5 mm and more particularly in the range from about 0.8 to 3 mm. In one important embodiment, the length-to-

diameter ratio of the primary granules is in the range from about 1:1 to about 3:1. In another preferred embodiment, the still plastic primary granules are subjected to another shaping process step in which edges present on the crude extrudate are rounded off so that, ultimately, spherical or substantially spherical extrudate granules can be obtained. If desired, small quantities of drying powder, for example zeolite powder, such as zeolite NaA powder, can be used in this step. This shaping step may be carried out in commercially available spheronizing machines. It is important in this regard to ensure that only small quantities of fines are formed in this stage. According to the present invention, however, there is no need for drying, which is described as a preferred embodiment in the prior art documents cited above, because the process according to the invention is carried out in the substantial absence of water, i.e. without the addition of free non-bound water.

Alternatively, extrusion/compression steps may also be carried out in low-pressure extruders, in a Kahl press or in a so-called Bextruder.

In one particularly preferred embodiment of the invention, the temperature prevailing in the transition section of the screw, the pre-distributor and the extrusion die is controlled in such a way that the melting temperature of the binder or rather the upper limit to the melting range of the binder is at least reached and preferably exceeded. The temperature exposure time in the compression section of the extruder is preferably less than 2 minutes and, more particularly, between 30 seconds and 1 minute.

The brief residence times together with the absence of water enable peroxy bleaching agents, optionally in conjunction with bleach activators, to be extruded even at relatively high temperatures without suffering serious losses of activity.

In one particularly advantageous embodiment of the invention, the binder used has a melting temperature or a melting range of up to 75°C. In this embodiment process temperatures at most 10°C and, more

particularly, at most 5°C above the melting temperature or rather the upper temperature limit of the melting range of the binder have proved to be particularly favorable.

Under these process conditions, the binder – in addition to its functions as mentioned hitherto – also acts as a binder and prevents or at least reduces the formation of sticky deposits on machine walls and compacting tools. This applies equally to extrusion and, for example, to processing in continuous mixers/granulators or rolls.

Immediately after leaving the production unit, the compacted material preferably has temperatures of not more than 80°C, temperatures of 35°C to 75°C being particularly preferred. It has been found that exit temperatures, above all in the extrusion variant, of 40 to 70°C, for example up to 60°C, are particularly advantageous.

As in the extrusion process, it is also preferred in the other production processes to subject the primary granules/compactates formed to another shaping process step, more particularly spheronizing, so that, ultimately, spherical or substantially spherical (bead-like) granules can be obtained.

A key feature of another preferred embodiment of the invention is that the particle size distribution of the premix is considerably broader than that of the end product according to the invention/produced in accordance with the invention. The premix may have much larger fine-particle components, even dust-fine components and may optionally contain larger numbers of relatively coarse particles, although a premix with a relatively broad particle size distribution and with relatively high percentages of fine particles is preferably converted into an end product with a relatively narrow particle size distribution and relatively small numbers of fines.

By virtue of the fact that the process according to the invention is carried out in the substantial absence of water, i.e. except for the water present as "impurity" in the solid raw materials used, not only is the danger

of gelation of the surface-active raw materials in the production process itself minimized or ruled out altogether, an ecologically valuable process is provided because elimination of the need for a subsequent drying step not only saves energy, emissions which occur predominantly in conventional 5 drying techniques can also be avoided.

It has been found that, in contrast to conventionally produced detergents, the redissolving behavior of detergents produced in accordance with the invention is now largely dependent solely upon the dissolving behavior of the individual components. The larger the number of relatively 10 quick-dissolving components which are present, the quicker the final detergents dissolve; conversely, the larger the number of relatively slow-dissolving components present, the slower the dissolving rate of the detergents will be. Unwanted interactions during redissolution, such as gelation etc., would no longer appear to play any part in the process 15 according to the invention, even in the case of detergents with very high densities, for example above 750 and 800 g/l. Accordingly, the detergents, compounds and treated raw materials thus produced have an improved dissolving rate by comparison with detergents, compounds and treated raw materials which, although having the same final composition, have not 20 been produced by the process according to the invention, i.e. by means of a melt under water-free conditions.

Accordingly, the present also relates to a particulate detergent which has been produced by the process according to the invention and of which the dissolving behavior is dependent solely on the dissolving behavior of 25 the individual raw materials and compounds used. Without wishing to be confined to this theory, applicants assume that this particular dissolving behavior is attributable to the honeycomb-like structure of the particles in which the cells are filled with solids.

In one preferred embodiment, the invention provides a granular or 30 extruded detergent of which at least 80% by weight consists of compounds

and/or treated raw materials produced in accordance with the invention. More particularly, at least 80% by weight of this granular or extruded detergent consists of basic granules or basic extrudate produced in accordance with the invention. The other constituents may have been
5 produced and incorporated by any known method. Preferably, however, these other constituents, which may be compounds and/or treated raw materials, will also have been produced by the process according to the invention. Above all, this makes it possible to produce basic granules and other constituents with substantially the same flow behavior, bulk density,
10 size and particle size distribution.

The present invention also relates to compounds and treated raw materials produced in accordance with the invention, for example builder granules (extrudates), bleach activator granules (extrudates) or enzyme granules (extrudates). Treated raw materials in particular show an
15 astonishingly high dissolving rate in water, above all when, in principle, the raw material has been used in a very fine-particle, optionally ground form.

In a preferred embodiment, the invention provides basic granules, compounds and treated raw materials which are spherical or bead-like in shape.

20 Surprisingly, the end products of the process according to the invention have a very high bulk density, preferably above 700 g/l and more preferably between 750 and 1,000 g/l. Even if the extrudates have been compounded with other ingredients which have lower bulk densities, the bulk density of the end product is not reduced to the extent that would
25 normally be expected. It is assumed that substantially bead-like detergents and, in particular, extrudates which have been produced by the process according to the invention resemble the ideal form of a sphere with a smooth "lubricated" surface more than the detergents and extrudates produced by conventional and, in particular, "aqueous" methods. This
30 promotes better space filling which in turn leads to a higher bulk density,

even when components that are neither spherical in shape nor have such a high bulk density are incorporated.

The particulate end products obtained by the process according to the invention may either be directly used as detergents or may be 5 aftertreated and/or compounded beforehand by conventional methods. Conventional aftertreatments include, for example, powdering with fine-particle detergent ingredients which, in general, produces a further increase in bulk density. However, another preferred aftertreatment is the procedure according to German patent applications DE-A-195 24 287 and 10 DE-A-195 47 457, according to which dust-like or at least fine-particle ingredients (so-called fine components) are bonded to the particulate end products produced by the process according to the invention which serve as core. This results in the formation of detergents which contain these so-called fine components as an outer shell. Advantageously, this is again 15 done by melt agglomeration using the same binders as in the process according to the invention. On the subject of the melt agglomeration of fine components onto the basic granules according to the invention and produced in accordance with the invention, reference is specifically made to the disclosure of German patent applications DE-A-195 24 287 and DE- 20 A-195 47 457.

In the context of the invention, the expression "compounding" is generally understood to mean that the particulate end products produced by the process according to the invention serve as compound to which other ingredients, including other compounds, are added. Reference is 25 made in this regard to the disclosures of the cited patents and patent applications, i.e. in particular to European patent EP-B-0 486 592 and German patent applications DE-A-195 19 139, DE-A-195 24 287 and DE- A-195 47 457. Besides enzymes, bleach activators and foam inhibitors, salts, such as silicates, (crystalline or amorphous), including metasilicate, 30 carbonate, bicarbonate, sulfate, bisulfate, citrate or other polycarboxylates,

and organic acids, such as citric acid (see below), are incorporated at the working-up stage. In a particularly preferred embodiment, the added components are used in granular form with a particle size distribution which is adapted to the particle size distribution of the detergents and compounds produced in accordance with the invention.

5 The possible ingredients of the detergents according to the invention and the components used in the process according to the invention are described in detail in the following.

Important ingredients of the detergents according to the invention
10 and ingredients which are used in the process according to the invention are surfactants, particularly anionic surfactants, which should be present in the detergents according to the invention or in detergents produced in accordance with the invention in quantities of at least 0.5% by weight. Anionic surfactants include, in particular, sulfonates and sulfates and also
15 soaps.

Suitable surfactants of the sulfonate type are preferably C₉₋₁₃ alkyl benzenesulfonates, olefin sulfonates, i.e. mixtures of alkene and hydroxy-alkane sulfonates, and the disulfonates obtained, for example, from C₁₂₋₁₈ monoolefins with an internal or terminal double bond by sulfonation with
20 gaseous sulfur trioxide and subsequent alkaline or acidic hydrolysis of the sulfonation products.

Other suitable surfactants of the sulfonate type are the alkane sulfonates obtained from C₁₂₋₁₈ alkanes, for example by sulfochlorination or sulfoxidation and subsequent hydrolysis or neutralization.

25 The esters of α-sulfofatty acids (ester sulfonates), for example the α-sulfonated methyl esters of hydrogenated coconut oil, palm kernel oil or tallow fatty acids, which are obtained by α-sulfonation of the methyl esters of fatty acids of vegetable and/or animal origin containing 8 to 20 carbon atoms in the fatty acid molecule and subsequent neutralization to water-soluble monosalts are also suitable. The esters in question are preferably
30

the α -sulfonated esters of hydrogenated cocofatty acid, palm oil fatty acid, palm kernel oil fatty acid or tallow fatty acid, although sulfonation products of unsaturated fatty acids, for example oleic acid, may also be present in small quantities, preferably in quantities of not more than about 2 to 3% by weight. 5 α -Sulfofatty acid alkyl esters with an alkyl chain of not more than 4 carbon atoms in the ester group, for example methyl esters, ethyl esters, propyl esters and butyl esters, are particularly preferred. The methyl esters of α -sulfofatty acids (MES) and saponified disalts thereof are used with particular advantage.

10 Other suitable anionic surfactants are sulfonated fatty acid glycerol esters, i.e. the monoesters, diesters and triesters and mixtures thereof which are obtained where production is carried out by esterification by a monoglycerol with 1 to 3 moles of fatty acid or in the transesterification of triglycerides with 0.3 to 2 moles of glycerol.

15 Preferred alk(en)yl sulfates are the alkali metal salts and, in particular, the sodium salts of the sulfuric acid semiesters of C₁₂₋₁₈ fatty alcohols, for example cocofatty alcohol, tallow fatty alcohol, lauryl, myristyl, cetyl or stearyl alcohol, or C₁₀₋₂₀ oxoalcohols and the corresponding semiesters of secondary alcohols with the same chain length. Other 20 preferred alk(en)yl sulfates are those with the chain length mentioned which contain a synthetic, linear alkyl chain based on a petrochemical and which are similar in their degradation behavior to the corresponding compounds based on oleochemical raw materials. C₁₂₋₁₆ alkyl sulfates and C₁₂₋₁₅ alkyl sulfates and also C₁₄₋₁₅ alkyl sulfates are particularly preferred 25 from the washing performance point of view. Other suitable anionic surfactants are 2,3-alkyl sulfates which may be produced, for example, in accordance with US 3,234,258 or US 5,075,041 and which are commercially obtainable as products of the Shell Oil Company under the name of DAN®.

The sulfuric acid monoesters of linear or branched C₇₋₂₁ alcohols ethoxylated with 1 to 6 moles of ethylene oxide, such as 2-methyl-branched C₉₋₁₁ alcohols containing on average 3.5 moles of ethylene oxide (EO) or C₁₂₋₁₈ fatty alcohols containing 1 to 4 EO, are also suitable. In view of their 5 high foaming capacity, they are only used in relatively small quantities, for example in quantities of 1 to 5% by weight, in detergents.

Other preferred anionic surfactants are the salts of alkyl sulfosuccinic acid which are also known as sulfosuccinates or as sulfosuccinic acid esters and which represent monoesters and/or diesters 10 of sulfosuccinic acid with alcohols, preferably fatty alcohols and, more particularly, ethoxylated fatty alcohols. Preferred sulfosuccinates contain C₈₋₁₈ fatty alcohol molecules or mixtures thereof. Particularly preferred sulfosuccinates contain a fatty alcohol molecule derived from ethoxylated fatty alcohols which, considered in isolation, represent nonionic surfactants 15 (for a description, see below). Of these sulfosuccinates, those of which the fatty alcohol molecules are derived from narrow-range ethoxylated fatty alcohols are particularly preferred. Alk(en)yl succinic acid preferably containing 8 to 18 carbon atoms in the alk(en)yl chain or salts thereof may also be used.

20 Other suitable anionic surfactants are fatty acid derivatives of amino acids, for example of N-methyl taurine (taurides) and/or of N-methyl glycine (sarcosides). The sarcosides or rather sarcosinates, above all sarcosinates of higher and optionally mono- or poly-unsaturated fatty acids, such as oleyl sarcosinate, are particularly preferred.

25 Other suitable anionic surfactants are, in particular, soaps which are preferably used in quantities of 0.2 to 5% by weight. Suitable soaps are, in particular, saturated fatty acid soaps, such as the salts of lauric acid, myristic acid, palmitic acid, stearic acid, hydrogenated erucic acid and behenic acid, and soap mixtures derived in particular from natural fatty 30 acids, for example coconut oil, palm kernel oil or tallow fatty acids. The

known alkenylsuccinic acid salts may also be used together with these soaps or as a substitute for soaps.

The anionic surfactants (and soaps) may be present in the form of their sodium, potassium or ammonium salts and as soluble salts of organic bases, such as mono-, di- or triethanolamine. The anionic surfactants are 5 preferably present in the form of their sodium or potassium salts and, more preferably, in the form of their sodium salts.

The anionic surfactants are present in the detergents according to the invention and used in the process according to the invention in 10 quantities of preferably 1 to 30% by weight and, more preferably, 5 to 25% by weight.

Besides anionic surfactants and cationic, zwitterionic and amphoteric surfactants, nonionic surfactants above all are preferred.

Preferred nonionic surfactants are alkoxylated, advantageously 15 ethoxylated, more particularly primary alcohols preferably containing 8 to 18 carbon atoms and an average of 1 to 12 moles of ethylene oxide (EO) per mole of alcohol, in which the alcohol radical may be linear or, preferably, 2-methyl-branched or may contain linear and methyl-branched radicals in the form of the mixtures typically present in oxoalcohol radicals. 20 However, alcohol ethoxylates containing linear radicals of alcohols of native origin with 12 to 18 carbon atoms, for example coconut oil fatty alcohol, palm oil fatty alcohol, tallow fatty alcohol or oleyl alcohol, and an average of 2 to 8 EO per mole of alcohol are particularly preferred. Preferred ethoxylated alcohols include, for example, C₁₂₋₁₄ alcohols 25 containing 3 EO or 4 EO, C₉₋₁₁ alcohols containing 7 EO, C₁₃₋₁₅ alcohols containing 3 EO, 5 EO, 7 EO or 8 EO, C₁₂₋₁₈ alcohols containing 3 EO, 5 EO or 7 EO and mixtures thereof, such as mixtures of C₁₂₋₁₄ alcohol containing 3 EO and C₁₂₋₁₈ alcohol containing 7 EO. The degrees of ethoxylation mentioned are statistical mean values which, for a special 30 product, may be either a whole number or a broken number. Preferred

alcohol ethoxylates have a narrow homolog distribution (narrow range ethoxylates, NRE). In addition to these nonionic surfactants, fatty alcohols containing more than 12 EO may also be used, as described above. Examples of such fatty alcohols are (tallow) fatty alcohols containing 14

5 EO, 16EO, 20EO, 25 EO, 30 EO or 40 EO.

The nonionic surfactants also include the alkyl glycosides RO(G)_x described in detail in the foregoing and the polyhydroxyfatty acid amides corresponding to formulae (I) and (II).

Another class of preferred nonionic surfactants which are used either as sole nonionic surfactant or in combination with other nonionic surfactants, particularly together with alkoxylated fatty alcohols and/or alkyl glycosides, are alkoxylated, preferably ethoxylated or ethoxylated and propoxylated, fatty acid alkyl esters preferably containing 1 to 4 carbon atoms in the alkyl chain, more particularly the fatty acid methyl esters which are described, for example, in Japanese patent application JP 58/217598 or which are preferably produced by the process described in International patent application WO-A-90/13533. C₁₂₋₁₈ fatty acid methyl esters containing on average 3 to 15 EO and, more particularly, 5 to 12 EO are preferred nonionic surfactants while fatty acid methyl esters with a higher degree of ethoxylation above all are advantageous as binders, as described above. C₁₂₋₁₈ fatty acid methyl esters containing 10 to 12 EO in particular may be used both as surfactants and as binders.

Nonionic surfactants of the amine oxide type, for example N-cocoalkyl-N,N-dimethylamine oxide and N-tallowalkyl-N,N-dihydroxyethyl amine oxide, and the fatty acid alkanolamide type are also suitable. The quantity in which these nonionic surfactants are used is preferably no more, in particular no more than half, the quantity of ethoxylated fatty alcohols used.

Other suitable surfactants are so-called gemini surfactants. Gemini surfactants are generally understood to be compounds which contain two

hydrophilic groups and two hydrophobic groups per molecule. These groups are generally separated from one another by a so-called "spacer". The spacer is generally a carbon chain which should be long enough for the hydrophilic groups to have a sufficient spacing to be able to act 5 independently of one another. Gemini surfactants are generally distinguished by an unusually low critical micelle concentration and by an ability to reduce the surface tension of water to a considerable extent. In exceptional cases, however, gemini surfactants are not only understood to be dimeric surfactants, but also trimeric surfactants.

10 Suitable gemini surfactants are, for example, the sulfated hydroxy mixed ethers according to German patent application **DE-A-43 21 022** and the dimer alcohol bis- and trimer alcohol tris-sulfates and -ether sulfates according to German patent application **DE-A-195 03 061**. The end-capped dimeric and trimeric mixed ethers according to German patent 15 application **DE-A-195 13 291** are distinguished in particular by their bi-functionality and multifunctionality. Thus, the end-capped surfactants mentioned exhibit good wetting properties and are low-foaming so that they are particularly suitable for use in machine washing or cleaning processes.

However, the gemini polyhydroxyfatty acid amides or poly-polyhydroxyfatty acid amides described in International patent applications **WO-A-95/19953**, **WO-A-95/19954** and **WO-A-95/19955** may also be used.

Apart from surfactants, inorganic and organic builders above all are among the most important ingredients of detergents.

The finely crystalline, synthetic zeolite containing combined water 25 used in accordance with the invention is preferably zeolite A and/or zeolite P. Zeolite MAP[®] (Crosfield), for example, is used as zeolite P. However, zeolite X and mixtures of A, X and/or P are also suitable. The zeolite may be used in the form of a spray-dried powder or even in the form of an undried stabilized suspension still moist from its production. Where the 30 zeolite is used in the form of a suspension, the suspension may contain

small additions of nonionic surfactants as stabilizers, for example 1 to 3% by weight, based on zeolite, of ethoxylated C₁₂₋₁₈ fatty alcohols containing 2 to 5 ethylene oxide groups, C₁₂₋₁₄ fatty alcohols containing 4 to 5 ethylene oxide groups or ethoxylated isotridecanols. Suitable zeolites have a mean
5 particle size of less than 10 µm (volume distribution, as measured by the Coulter Counter Method) and contain preferably 18 to 22% by weight and more preferably 20 to 22% by weight of combined water.

Suitable substitutes or partial substitutes for phosphates and zeolites are crystalline layer-form sodium silicates corresponding to the
10 general formula NaMSi_xO_{2x+1}·yH₂O, where M is sodium or hydrogen, x is a number of 1.9 to 4 and y is a number of 0 to 20, preferred values for x being 2, 3 or 4. Crystalline layer silicates such as these are described, for example, in European patent application EP-A-0 164 514. Preferred crystalline layer silicates corresponding to the above formula are those in
15 which M is sodium and x assumes the value 2 or 3. Both β- and δ-sodium disilicates Na₂Si₂O₅·yH₂O are particularly preferred.

Other preferred builders are amorphous sodium silicates with a modulus (Na₂O:SiO₂ ratio) of 1:2 to 1:3.3, preferably 1:2 to 1:2.8 and more preferably 1:2 to 1:2.6 which dissolve with delay and exhibit multiple wash
20 cycle properties. The delay in dissolution in relation to conventional amorphous sodium silicates can have been obtained in various ways, for example by surface treatment, compounding, compacting or by overdrying. In the context of the invention, the term "amorphous" is also understood to encompass "X-ray amorphous". In other words, the silicates do not
25 produce any of the sharp X-ray reflexes typical of crystalline substances in X-ray diffraction experiments, but at best one or more maxima of the scattered X-radiation which have a width of several degrees of the diffraction angle. Particularly good builder properties may even be achieved where the silicate particles produce crooked or even sharp
30 diffraction maxima in electron diffraction experiments. This may be

interpreted to mean that the products have microcrystalline regions between 10 and a few hundred nm in size, values of up to at most 50 nm and, more particularly, up to at most 20 nm being preferred. So-called X-ray amorphous silicates such as these, which also dissolve with delay in relation to conventional waterglasses, are described for example in German patent application **DE-A-44 00 024**. Compacted amorphous silicates, compounded amorphous silicates and overdried X-ray-amorphous silicates are particularly preferred.

The generally known phosphates may of course also be used as builders providing their use is not ecologically problematical. The sodium salts of orthophosphates, pyrophosphates and, in particular, tripolyphosphates are particularly suitable. Their content is generally no more than 25% by weight and preferably no more than 20% by weight, based on the final detergent. In some cases, it has been found that tripolyphosphates in particular, even in small quantities of up to at most 10% by weight, based on the final detergent, produce a synergistic improvement in multiple wash cycle performance in combination with other builders.

Suitable substitutes or partial substitutes for the zeolite are layer silicates of natural and synthetic origin. Such layer silicates are known, for example, from patent application **DE-B-23 34 899**, **EP-A- 0 026 529** and **DE-A-35 26 405**. Their suitability is not confined to a particular composition or structural formula. However, smectites, especially bentonites, are preferred.

Suitable layer silicates which belong to the group of water-swellable smectites are, for example, montmorillonite, hectorite or saponite. In addition, small quantities of iron may be incorporated in the crystal lattice of the layer silicates in accordance with the above formulae. By virtue of their ion-exchanging properties, the layer silicates may additionally contain hydrogen, alkali metal, alkaline earth metal ions, more particularly Na^+ and

Ca^{++} . The water of hydration content is generally between 8 and 20% by weight, depending on the degree of swelling and the processing technique. Useful layer silicates are known, for example, from **US-A-3,966,629**, **EP-A-0 026 529** and **EP-A-0 028 432**. Layer silicates substantially freed from calcium ions and strongly coloring iron ions by an alkali treatment are preferably used.

Useful organic builders are, for example, polycarboxylic acids usable in the form of their sodium salts, such as citric acid, adipic acid, succinic acid, glutaric acid, tartaric acid, sugar acids, aminocarboxylic acids, 10 nitrilotriacetic acid (NTA), providing their use is not ecologically unsafe, and mixtures thereof. Preferred salts are the salts of the polycarboxylic acids, such as citric acid, adipic acid, succinic acid, glutaric acid, tartaric acid, sugar acids and mixtures thereof.

The acids per se may also be used. Besides their builder effect, the 15 acids also typically have the property of an acidifying component and, hence, also serve to establish a relatively low and mild pH value in detergents. Citric acid, succinic acid, glutaric acid, adipic acid, gluconic acid and mixtures thereof are particularly mentioned in this regard. If they are used in the premix according to the invention and are not subsequently 20 added, these acids are preferably used in water-free form.

Other suitable organic builders are dextrans, for example oligomers or polymers of carbohydrates which may be obtained by partial hydrolysis of starches. The hydrolysis may be carried out by standard methods, for example acid- or enzyme-catalyzed methods. The end products are 25 preferably hydrolysis products with average molecular weights of 400 to 500,000. A polysaccharide with a dextrose equivalent (DE) of 0.5 to 40 and, more particularly, 2 to 30 is preferred, the DE being an accepted measure of the reducing effect of a polysaccharide by comparison with dextrose which has a DE of 100. Both maltodextrins with a DE of 3 to 20 30 and dry glucose sirups with a DE of 20 to 37 and also so-called yellow

dextrins and white dextrins with relatively high molecular weights of 2,000 to 30,000 may be used. A preferred dextrin is described in British patent application **94 19 091**. The oxidized derivatives of such dextrins are their reaction products with oxidizing agents which are capable of oxidizing at least one alcohol function of the saccharide ring to the carboxylic acid function. Dextrins thus oxidized and processes for their production are known, for example, from European patent applications **EP-A-0 232 202**, **EP-A-0 427 349**, **EP-A-0 472 042** and **EP-A-0 542 496** and from International patent applications **WO-A-92/18542**, **WO-A-93/08251**, **WO-A-94/28030**, **WO-A-95/07303**, **WO-A-95/12619** and **WO-A-95/20608**. A product oxidized at C₆ of the saccharide ring can be particularly advantageous.

Other suitable co-builders are oxydisuccinates and other derivatives of disuccinates, preferably ethylenediamine disuccinate. The glycerol disuccinates and glycerol trisuccinates described, for example, in US **4,524,009** in US **4,639, 325**, in European patent application **EP-A-0 150 930** and in Japanese patent application **JP 93/339896** are also particularly preferred in this connection. The quantities used in zeolite-containing and/or silicate-containing formulations are from 3 to 15% by weight.

Other useful organic co-builders are, for example, acetylated hydroxycarboxylic acids and salts thereof which may optionally be present in lactone form and which contain at least 4 carbon atoms, at least one hydroxy group and at most two acid groups. Co-builders such as these are described, for example, in International patent application **WO-A-95/20029**.

Suitable polymeric polycarboxylates are, for example, the sodium salts of polyacrylic acid or polymethacrylic acid, for example those with a relative molecular weight of 800 to 150,000 (based on acid). Suitable copolymeric polycarboxylates are, in particular, those of acrylic acid with methacrylic acid and of acrylic acid or methacrylic acid with maleic acid. Acrylic acid/maleic acid copolymers containing 50 to 90% by weight of

acrylic acid and 50 to 10% by weight of maleic acid have proved to be particularly suitable. Their relative molecular weight, based on free acids, is generally in the range from 5,000 to 200,000, preferably in the range from 10,000 to 120,000 and more preferably in the range from 50,000 to 5 100,000.

The (co)polymeric polycarboxylates may be present in the detergents in the usual quantities and are preferably present in quantities of 1 to 10% by weight.

Also particularly preferred are biodegradable polymers of more than 10 two different monomer units, for example those which contain salts of acrylic acid and maleic acid and vinyl alcohol or vinyl alcohol derivatives as monomers in accordance with **DE-A-43 00 772** or salts of acrylic acid and 2-alkylallyl sulfonic acid and sugar derivatives as monomers in accordance with **DE-C-42 21 381**.

15 Other preferred copolymers are those described in German patent applications **DE-A-43 03 320** and **DE-A-44 17 734** which preferably contain acrolein and acrylic acid/acrylic acid salts or acrolein and vinyl acetate as monomers.

Other suitable builders are oxidation products of carboxyl-containing 20 polyglucosans and/or water-soluble salts thereof which are described, for example, in International patent application **WO-A-93/08251** or of which the production is described, for example, in International patent application **WO-A-93/16110**. Oxidized oligosaccharides according to German patent application **DE-A-196 00 018** are also suitable.

25 Other preferred builders are polymeric aminodicarboxilic acids, salts or precursors thereof. Polyaspartic acids or salts and derivatives thereof which, according to German patent application **DE-A-195 40 086**, have a bleach-stabilizing effect in addition to their co-builder properties are particularly preferred.

Other suitable builders are polyacetals which may be obtained by reaction of dialdehydes with polyol carboxylic acids containing 5 to 7 carbon atoms and at least three hydroxyl groups, for example as described in European patent application EP-A-0 280 223. Preferred polyacetals are 5 obtained from dialdehydes, such as glyoxal, glutaraldehyde, terephthalaldehyde and mixtures thereof and from polyol carboxylic acids, such as gluconic acid and/or glucoheptonic acid.

The detergents according to the invention may additionally contain components which have a positive effect on the removability of oil and fats 10 from textiles by washing. This effect becomes particularly clear when a textile which has already been repeatedly washed with a detergent according to the invention containing this oil- and fat-dissolving component is soiled. Preferred oil- and fat-dissolving components include, for 15 example, nonionic cellulose ethers, such as methyl cellulose and methyl hydroxypropyl cellulose containing 15 to 30% by weight of methoxyl groups and 1 to 15% by weight of hydroxypropoxyl groups, based on the nonionic cellulose ether, and the polymers of phthalic acid and/or terephthalic acid known from the prior art or derivatives thereof, more particularly polymers 20 of ethylene terephthalates and/or polyethylene glycol terephthalates or anionically and/or nonionically modified derivatives thereof. Of these, the sulfonated derivatives of phthalic and terephthalic acid polymers are particularly preferred.

Other suitable ingredients of the detergents are water-soluble 25 inorganic salts, such as bicarbonates, carbonates, amorphous silicates, such as the above-mentioned silicates dissolving with delay, or mixtures thereof; alkali metal carbonate and amorphous alkali metal silicate, above all sodium silicate with a molar Na₂O:SiO₂ ratio of 1:1 to 1:4.5 and preferably 1:2 to 1:3.5, are particularly suitable. The sodium carbonate content of the detergents is preferably up to 20% by weight and 30 advantageously between 5 and 15% by weight. If it is not to be used as a

builder, the sodium silicate content of the detergents is generally up to 10% by weight and preferably between 2 and 8% by weight, otherwise higher.

According to the teaching of International patent application WO-A-94/01222, alkali metal carbonates may also be replaced by sulfur-free 5 amino acids containing 2 to 11 carbon atoms and optionally another carboxyl and/or amino group and/or by salts thereof. According to the present invention, the alkali metal carbonates may be partly or completely replaced by glycine or glycinate.

The other detergent ingredients include redeposition inhibitors (soil 10 suspending agents), foam inhibitors, bleaching agents and bleach activators, optical brighteners, enzymes, fabric softeners, dyes and fragrances and neutral salts, such as sulfates and chlorides in the form of their sodium or potassium salts.

Acidic salts or slightly alkaline salts may also be used to reduce the 15 pH value of detergents. Preferred acidifying components are bisulfates and/or bicarbonates or the above-mentioned organic polycarboxylic acids which may also be used as builders. It is particularly preferred to use citric acid which is either subsequently incorporated (standard procedure) or used - in water-free form - in the solid premix.

Among the compounds yielding H₂O₂ in water which serve as bleaching agents, sodium perborate tetrahydrate and sodium perborate monohydrate are particularly important. Other useful bleaching agents are, for example, sodium percarbonate, peroxyphosphates, citrate perhydrates and H₂O₂-yielding peracidic salts or peracids, such as 25 perbenzoates, peroxyphthalates, diperazelaic acid, phthaloiminoperacid or diperdodecanedioic acid. The content of bleaching agents in the detergents is preferably 5 to 25% by weight and more preferably from 10 to 20% by weight, perborate monohydrate or percarbonate advantageously being used.

Suitable bleach activators are compounds which form aliphatic peroxocarboxylic acids containing preferably 1 to 10 carbon atoms and more preferably 2 to 4 carbon atoms and/or optionally substituted perbenzoic acid under perhydrolysis conditions. Substances bearing O- and/or N-acyl groups with the number of carbon atoms mentioned and/or optionally substituted benzoyl groups are suitable. Preferred bleach activators are polyacylated alkylenediamines, more particularly tetraacetyl ethylenediamine (TAED), acylated triazine derivatives, more particularly 1,5-diacetyl-2,4-dioxohexahydro-1,3,5-triazine (DADHT), acylated glycolurils, more particularly tetraacetyl glycoluril (TAGU), N-acylimides, more particularly N-nanoyl succinimide (NOSI), acylated phenol sulfonates, more particularly n-nanoyl or isononanoyloxybenzenesulfonate (n- or iso-NOBS), carboxylic anhydrides, more particularly phthalic anhydride, acylated polyhydric alcohols, more particularly triacetin, ethylene glycol diacetate, 2,5-diacetoxy-2,5-dihydrofuran and the enol esters known from German patent applications **DE-A-196 16 693** and **DE-A-196 16 767**, acetylated sorbitol and mannitol and the mixtures thereof (SORMAN) described in European patent application **EP-A-0 525 239**, acylated sugar derivatives, more particularly pentaacetyl glucose (PAG), pentaacetyl fructose, tetraacetyl xylose and octaacetyl lactose, and acetylated, optionally N-alkylated glucamine and gluconolactone, and/or N-acylated lactams, for example N-benzoyl caprolactam, which are known from International patent applications **WO-A-94/27970**, **WO-A-94/28102**, **WO-A-94/28103**, **WO-A-95/00626**, **WO-A-95/14759** and **WO-A-95/17498**. The substituted hydrophilic acyl acetals known from German patent application **DE-A-196 16 769** and the acyl lactams described in German patent application **DE-A-196 16 770** and in International patent application **WO-A-95/14075** are also preferably used. The combinations of conventional bleach activators known from German patent application **DE-A-44 43 177** may also be used. Bleach activators such as these are present in the

usual quantities, preferably in quantities of 1% by weight to 10% by weight and more preferably in quantities of 2% by weight to 8% by weight, based on the detergent as a whole.

Where the detergents are used in washing machines, it can be of advantage to add typical foam inhibitors to them. Suitable foam inhibitors are, for example, soaps of natural or synthetic origin which have a high percentage content of C₁₈₋₂₄ fatty acids. Suitable non-surface-active foam inhibitors are, for example, organopolysiloxanes and mixtures thereof with microfine, optionally silanized, silica and also paraffins, waxes, microcrystalline waxes and mixtures thereof with silanized silica or bis-stearyl ethylenediamide. Mixtures of different foam inhibitors, for example mixtures of silicones, paraffins and waxes, may also be used with advantage. The foam inhibitors, more particularly silicone- and/or paraffin-containing foam inhibitors, are preferably fixed to a granular water-soluble or water-dispersible support. Mixtures of paraffins and bis-stearyl ethylenediamides are particularly preferred.

The neutrally reacting sodium salts of, for example, 1-hydroxyethane-1,1-diphosphonate, diethylenetriamine pentamethylene phosphonate or ethylenediamine tetramethylene phosphonate in quantities of 0.1 to 1.5% by weight are preferably used as the salts of polyphosphonic acids.

Suitable enzymes are, in particular, enzymes from the class of hydrolases, such as proteases, lipases or lipolytic enzymes, amylases, cellulases and mixtures thereof. Oxireductases are also suitable.

Enzymes obtained from bacterial strains or fungi, such as *Bacillus subtilis*, *Bacillus licheniformis*, *Streptomyces griseus* and *Humicola insolens* are particularly suitable. Proteases of the subtilisin type are preferably used, proteases obtained from *Bacillus lentus* being particularly preferred. Of particular interest in this regard are enzyme mixtures, for example of protease and amylase or protease and lipase or lipolytic enzymes or

- protease and cellulase or of cellulase and lipase or lipolytic enzymes or of protease, amylase and lipase or lipolytic enzymes or protease, lipase or lipolytic enzymes and cellulase, but especially protease- and/or lipase-containing mixtures or mixtures with lipolytic enzymes. Examples of such
- 5 lipolytic enzymes are the known cutinases. Peroxidases or oxidases have also proved to be suitable in some cases. Suitable amylases include in particular α -amylases, isoamylases, pullulanases and pectinases. Preferred cellulases are cellobiohydrolases, endoglucanases and β -glucosidases, which are also known as cellobiases, and mixtures thereof.
- 10 Since the various cellulase types differ in their CMCase and avicelase activities, the desired activities can be established by mixing the cellulases in the appropriate ratios.

The enzymes may be adsorbed to supports and/or encapsulated in shell-forming substances to protect them against premature decomposition.

15 The percentage content of enzymes, enzyme mixtures or enzyme granules is preferably from about 0.1 to 5% by weight and more preferably from 0.1 to about 2% by weight.

In addition to phosphonates, the detergents may contain other enzyme stabilizers. For example, 0.5 to 1% by weight of sodium formate

20 may be used. Proteases stabilized with soluble calcium salts and having a calcium content of preferably about 1.2% by weight, based on the enzyme, may also be used. Apart from calcium salts, magnesium salts also serve as stabilizers. However, it is of particular advantage to use boron compounds, for example boric acid, boron oxide, borax and other alkali

25 metal borates, such as the salts of orthoboric acid (H_3BO_3), metaboric acid (HBO_2) and pyroboric acid (tetraboric acid $H_2B_4O_7$).

The function of redeposition inhibitors is to keep the soil detached from the fibers suspended in the wash liquor and thus to prevent the soil from being re-absorbed by the washing. Suitable redeposition inhibitors

30 are water-soluble, generally organic colloids, for example the water-soluble

salts of polymeric carboxylic acids, glue, gelatine, salts of ether carboxylic acids or ether sulfonic acids of starch or cellulose or salts of acidic sulfuric acid esters of cellulose or starch. Water-soluble polyamides containing acidic groups are also suitable for this purpose. Soluble starch
5 preparations and other starch products than those mentioned above, for example degraded starch, aldehyde starches, etc., may also be used. Polyvinyl pyrrolidone is also suitable. However, cellulose ethers, such as carboxymethyl cellulose (sodium salt), methyl cellulose, hydroxyalkyl cellulose, and mixed ethers, such as methyl hydroxyethyl cellulose, methyl
10 hydroxypropyl cellulose, methyl carboxymethyl cellulose and mixtures thereof, and polyvinyl pyrrolidone are also preferably used, for example in quantities of 0.1 to 5% by weight, based on the detergent.

The detergents may contain derivatives of diaminostilbene disulfonic acid or alkali metal salts thereof as optical brighteners. Suitable optical
15 brighteners are, for example, salts of 4,4'-bis-(2-anilino-4-morpholino-1,3,5-triazinyl-6-amino)-stilbene-2,2'-disulfonic acid or compounds of similar structure which contain a diethanolamino group, a methylamino group and anilino group or a 2-methoxyethylamino group instead of the morpholino group. Brighteners of the substituted diphenyl styryl type, for example
20 alkali metal salts of 4,4'-bis-(2-sulfostyryl)-diphenyl, 4,4'-bis-(4-chloro-3-sulfostyryl)-diphenyl or 4-(4-chlorostyryl)-4'-(2-sulfostyryl)-diphenyl, may also be present. Mixtures of the brighteners mentioned may also be used.

Examples

25

Detergents M1 and M2 were produced by the following process:

A solid premix of the solid constituents, including the binder, was prepared in a batch mixer (20 liters) equipped with a cutter head size-reducing unit ("chopper"). In this case, the binder was added in solid form.
30 (In an alternative embodiment, the binder was sprayed into the premix in

the form of a sprayable melt; however, this did not lead to end products with significantly different properties. The melt quickly solidified after application to the mixture of solids. The usual residence time in the mixer was sufficient for this purpose.) Thereafter, the mixture was homogenized 5 for 2 minutes and then delivered to a twin-screw extruder of which the granulating head had been preheated to temperatures of 50 to 65°C and preferably to a temperature of 62°C. The optional nonionic surfactants liquid at temperatures below 45°C/1 bar pressure were added to the powder stream by the spraying through nozzles. Under the shearing effect 10 of the extruder screws, the premix was plasticized and was then extruded through the multiple-bore extrusion die under a pressure of 50 to 100 bar and preferably under a pressure of around 78 bar to form fine strands 1.4 mm in diameter which, after leaving the extrusion die, were size-reduced by means of a cutting blade to form substantially spherical granules 15 (length-to-diameter ratio ca. 1, hot blade). The warm granules accumulating were treated for 1 minute in a commercial spheronizing machine of the Marumerizer® type and optionally coated with a fine-particle powder.

The extrudates produced had a bulk density of 800 ± 50 g/l.

To produce detergent M1 according to the invention, a homogeneous premix of 61% by weight of the spray-dried granules 1 (for composition, see below), 6% by weight of C₁₂₋₁₈ fatty alkyl sulfate (composition 92.00% by weight of active substance, 3.70% by weight of sodium sulfate, 2.80% by weight of other salts from raw materials and unsulfonated components and also 1.50% by weight of water), 3% by 20 weight of copolymeric sodium salt of acrylic acid and maleic acid (powder form), 20% by weight of sodium perborate monohydrate and 6% by weight of polyethylene glycol as binder with a relative molecular weight of 4,000. 4% by weight of C₁₂₋₁₈ fatty alcohol containing on average 7 EO were sprayed into the powder stream. The premix was then extruded. The 25 extrudate had a bulk density of 758 g/l for the sieve analysis set out below 30

and achieved a value of 8% in the solubility test (S-test) described hereinafter.

Seive analysis M1: on sieve	1.60 mm	6% by weight
5	1.25 mm	76% by weight
	1.00 mm	8% by weight
	0.80 mm	4% by weight
	through sieve 0.80 mm	6% by weight

10 In order to determine residue behavior or rather solubility behavior (S-test), 8 g of the detergent to be tested were scattered into a 2 liter glass beaker with stirring (800 r.p.m., laboratory stirrer/propeller stirrer head 1.5 cm from the bottom of the glass beaker, centered) and stirred for 1.5 minutes at 30°C. The test was carried out with water having a hardness of
15 16°d. The wash liquor was then poured off through a sieve (80 µm). The glass beaker was then rinsed out over the sieve with a very little cold water. The determination was carried out twice. The sieves were dried to constant weight in a drying cabinet at 40°C ± 2°C and the detergent residue was weighed out. The residue is expressed in % as the mean
20 value of the two individual determinations. If the individual results differ from one another by more than 20%, other tests are normally carried out, although this was not necessary in the present investigations.

The tendency to gel on dissolution in an aqueous liquor was investigated in a towel test and a bowl test. To this end, 25 g of detergent
25 M1 were scattered into a washing bowl of dark plastic (for example dark red) containing 5 liters of tap water (16°d, 30°C). After 15 seconds, the detergent was dispersed by hand in the bowl. After another 15 seconds, one blue terry towel was placed in the wash liquor and moved around in the same way as in typical hand washing. After 30 seconds, the walls of
30 the bowl were white with the towel. Finally, the towel was wrung out after

another 30 seconds and visually evaluated using the following scoring scale:

- Score 1: satisfactory, no discernible residues
- Score 2: tolerable, isolated, not yet troublesome residues
- 5 Score 3: discernible residues troublesome on critical analysis
- Score 4: upwards: clearly discernible and troublesome residues in an increasing number and quantity.

10 The wash liquor was decanted off and the residue was again visually evaluated after treatment with 5 to 10 ml of water. The following scale was used for scoring:

- Score 1: satisfactory, no discernible residues
- Score 2: tolerable, isolated, not yet troublesome residues, very finely divided, no gelation on addition of water
- 15 Score 3: discernible residues troublesome on critical analysis
- Score 4 upwards: clearly discernible and troublesome residues in an increasing number and quantity, agglomeration or lump formation, gelation on addition of water.

20 Detergent M1 achieved scores of 1-2 both in the towel test and in the bowl test.

A detergent V1 which contained the same ingredients in the end product, but in which the copolymer had been introduced into the process in the form of a 30% by weight aqueous solution and not in powder form 25 was produced for comparison. The excess water was then removed by drying in a fluidized bed. The extrudate had a bulk density of 770 g/l and produced a value of 28% in the S-test. In the towel test, detergent V1 achieved a score of 3-4 and, in the bowl test, a score of 4.

Detergent M2 was found to be particularly favorable for washing 30 colored fabrics. It was produced by mixing 65.71% by weight of the spray-

- dried granules 2 (for composition, see below) with 11.83% by weight of an alkyl sulfate compound produced in a fluidized bed (composition: 75% by weight C₁₂₋₁₈ alkyl sulfate, 17% by weight sodium sulfate, 3% by weight sodium carbonate, 1% by weight water, remainder salts from solutions),
- 5 2.96% by weight of copolymeric sodium salt of acrylic acid and maleic acid (powder form), 6.99% by weight of trisodium citrate dihydrate, 3.59% by weight of polyethylene glycol with a relative molecular weight of 4,000 and 8.92% by weight of C₁₂₋₁₈ fatty alcohol containing on average 7 EO as described above to form a premix and extruding the premix.
- 10 The extrudate had a bulk density of 811 g/l for the sieve analysis set out below and produced a value of 2% in the described solubility test (S-test). Its score in the bowl test was 1-2.

Seive analysis M1: on sieve	1.60 mm	2% by weight
15	1.25 mm	90% by weight
	1.00 mm	7% by weight
	0.80 mm	0% by weight
	through sieve 0.88 mm	1% by weight

- 20 A detergent V2 which contained the same ingredients in the end products, but in which the copolymer had been introduced into the process in the form of an approximately 30% by weight aqueous solution and not in powder form, was again produced for comparison. The excess water was then removed by drying in a fluidized bed. The bulk density of the 25 extrudate was well below 800 g/l, the S-test produced a value above 20%. If the alkyl sulfate compound was not co-extruded, but instead subsequently added in accordance with the teaching of German patent application DE-A-195 19 139, the bulk density of the extrudate was 780 g/l, the S-test produced a value of 7% and the bowl test a score of 1-2.

30 After compounding 90 parts by weight of extrudate M2 with 3 parts

by weight of enzyme granules, 4 parts by weight of foam inhibitor granules, 2.5 parts by weight of a polymer (Repelotex®, a product of Rhône-Poulenc) and 0.5 part by weight of silica (for subsequent surface treatment), a detergent A2 with a bulk density of 820 g/l (higher!), an S-test value of 7% 5 and the same bowl test score was obtained.

When, by contrast, 90 parts by weight of the comparison extrudate were correspondingly compounded with added alkyl sulfate compound, the S-test value rose to 12% while the bulk density fell to 735 g/l.

Detergents according to the invention were also produced by 10 introducing 3 to 5% by weight of nonionic surfactant through a spray-dried compound which had been subsequently compounded with the nonionic surfactant.

Detergents according to the invention were also produced, for example, by using a binder mixture of polyethylene glycol with a relative 15 molecular weight of 4,000 and a cetyl stearyl alcohol containing on average 20 EO in a ratio by weight of 1:2 to 5:1.

Products according to the invention were also produced by using a sodium-C₉₋₁₃-alkyl benzenesulfonate powder of 85% by weight alkyl benzenesulfonate, 4.5% by weight sodium carbonate, 3.5% by weight 20 sodium sulfate, 2% by weight sodium chloride and 4% by weight water and unsulfonated components as the alkyl benzenesulfonate in the premix. Depending on their remaining ingredients, the extrudates produced values of less than 15% and less than 10% in the S-test. When – in the Comparison Examples – a concentrated aqueous alkyl benzenesulfonate 25 paste was used instead of the alkyl benzenesulfonate powder and the water was subsequently removed by drying, all the products produced a value above 20% in the S-test.

Compositions of the spray dried granules

30 Spray dried granules 1:

26.30% by weight C₉₋₁₃ alkyl benzenesulfonate
1.10% by weight tallow fatty alcohol containing on average 5 EO
1.40% by weight C₁₂₋₁₈ sodium fatty acid soap
9.40% by weight sodium carbonate
5 4.00% by weight copolymeric sodium salt of acrylic acid and maleic acid
39.50% by weight zeolite A, based on water-free active substance
2.80% by weight amorphous sodium disilicate
13.60% by weight water
Rest salts from solutions

10

Spray dried granules 2:

12.07% by weight C₉₋₁₃ alkyl benzenesulfonate
3.00% by weight C₁₂₋₁₈ sodium fatty acid soap
0.03% by weight sodium hydroxide
15 4.15% by weight sodium carbonate
0.80% by weight phosphonate
0.80% by weight polyvinyl pyrrolidone
57.75% by weight zeolite A, based on water-free active substance
4.15% by weight copolymeric sodium salt of acrylic acid and maleic acid
20 16.65% by weight water
Rest salts from solutions

Other detergents M3 to M10 according to the invention had the following compositions and were produced as described in the foregoing:

Table 1

Composition	M3	M4	M5	M6
Spray dried granules 1	57	60	64	55
Sodium perborate monohydrate	20	23	-	25
Polyethylene glycol (4000)	5	-	-	-
Polyethylene glycol (2000), end-capped by methyl groups on one side	-	-	-	7
C _{16/18} fatty acid methyl ester + 12 EO	-	-	6	-
C _{12/18} fatty alcohol + 7 EO	6	6	7	7
C _{12/18} fatty alkyl sulfate (92% by weight active substance, 3.70% by weight sodium sulfate, 2.80% by weight other salts from raw materials and unsulfonated components, 1.50% by weight water)	7	5	8	6
C _{12/14} fatty alcohol polyglycoside (78% by weight active substance, 18% by weight waterglass modulus 2.4, 5% by weight water)	5	-	-	-
C _{16/18} fatty acid ethoxylate + 80 EO	-	6	-	-
Trisodium citrate dihydrate	-	-	15	-

Table 2

Composition	M7	M8	M9	M10
Spray dried granules 1	72	51	54.5	52
Sodium perborate monohydrate	-	20	20	20
Polyethylene glycol (4000)	6	-	5	-
Polyethylene glycol (2000), end-capped by methyl groups on one side	-	6	-	7
C _{12/18} fatty alcohol + 7 EO	7	8	7	-
C _{12/14} fatty alcohol + 5 EO	-	-	-	7
C _{12/18} fatty alkyl sulfate (92% by weight active substance, 3.70% by weight sodium sulfate, 2.80% by weight other salts from raw materials and unsulfonated components, 1.50% by weight water)	-	15	5	10
C _{12/14} fatty alcohol polyglycoside (78% by weight active substance, 18% by weight waterglass modulus 2.4, 5% by weight water)	-	-	-	4
Trisodium citrate dihydrate	15	-	-	-
Tetraacetyl ethylenediamine (95% by weight TAED, 2% by weight carboxymethyl cellulose, 2.75% by weight salts, 0.25% by weight water)	-	-	8.5	-

Results of the bowl test for M3 to M10:

M3 1-2

M4 1-2

M5 1

M6 1-2

M7 1

M8 1

M9 1-2

M10 1-2

CLAIMS

1. A process for the production of particulate detergents or compounds or treated raw materials therefor with bulk densities above 600 g/l by joining detergent compounds and/or raw materials with simultaneous or subsequent shaping, characterized in that a solid premix containing individual raw materials and/or compounds, which are solid at room temperature under a pressure of 1 bar and which have a melting point or softening point of not less than 45°C, and optionally up to 10% by weight of nonionic surfactants liquid at temperatures below 45°C and under a pressure of 1 bar is initially produced and converted into particles by application of compacting forces at temperatures of at least 45°C and the particles obtained are optionally further processed or compounded, with the provisos that
 - the premix is substantially water-free and
 - 15 - the premix contains at least one raw material or compound which is solid under a pressure of 1 bar and at temperatures below 45°C, but which is present as a melt under the processing conditions, this melt acting as a polyfunctional water-soluble binder which, in the production of the detergents, serves both as a lubricant and as an adhesive for the solid detergent compounds or raw materials, but which has a disintegrating effect when the detergent is redissolved in water.
2. A process as claimed in claim 1, characterized in that the premix has a total water content of not more than 15% by weight, the water not being present in free form and the content of water not bound to zeolite and/or silicates preferably being no more than 10% by weight and, in particular, less than 7% by weight.
3. A process as claimed in claim 1 or 2, characterized in that, in addition to the solid components, the premix contains up to 10% by weight 30 of nonionic surfactants liquid at temperatures below 45°C/1 bar pressure,

more particularly the alkoxylated alcohols typically used in detergents, such as fatty alcohols or oxoalcohols with a carbon chain length of 8 to 20 and, more particularly, an average of 3 to 7 ethylene oxide units per mole of alcohol, the liquid nonionic surfactants and the binder with a disintegrating effect preferably being separately added to the premix.

4. A process as claimed in any of claims 1 to 3, characterized in that the melting point of the individual raw materials used in the premix or the softening point of the compounds used in the premix is above 45°C and preferably at least 50°C.

10 5. A process as claimed in any of claims 1 to 5, characterized in that compounds and raw materials of which 80% by weight, preferably at least 85% by weight and, more preferably, at least 90% by weight have a considerably high softening point of melting point than the temperatures reached under the process conditions are used in the premix.

15 6. A process as claimed in any of claims 1 to 5, characterized in that the compacting step is carried out at temperatures a few degrees, for example 2 to 20°C, above the melting point or above the softening point.

20 7. A process as claimed in any of claims 1 to 6, characterized in that one or more binders which dissolve almost completely in 90 seconds in a concentration of 8 g binder to 1 liter water at 30°C are used.

8. A process as claimed in any of claims 1 to 7, characterized in that binders which are completely present as a melt at temperatures of only up to at most 130°C, preferably up to at most 100°C and, more particularly, up to 90°C are used.

25 9. A process as claimed in any of claims 1 to 8, characterized in that, to produce the solid free-flowing premix, the solids are first introduced into a standard mixer and/or granulator at room temperature to slightly elevated temperatures which are preferably below the melting temperature or rather the melting range of the binder and, more particularly, at temperatures of
30 up to 35°C.

10. A process as claimed in any of claims 1 to 9, characterized in that the binders are added to the premix as the last component, being added under such conditions that the binder is uniformly distributed as a solidified melt or as a powder in the mixture of solids.
- 5 11. A process as claimed in any of claims 1 to 10, characterized in that the binder is incorporated at temperatures at which the binder is present in the form of a melt, preferred temperatures of the melt being 60 to 150°C and, more particularly, 80 to 120°C.
12. A process as claimed in any of claims 1 to 11, characterized in that 10 the mixing process is continued until the melt has solidified and the premix is present in a solid free-flowing form.
13. A process as claimed in any of claims 1 to 12, characterized in that a premix which has a binder content of at least 2% by weight, but less than 15% by weight, preferably less than 10% by weight and, more preferably, 15 in the range from 3 to 6% by weight, based on the premix, is used.
14. A process as claimed in any of claims 1 to 13, characterized in that a process temperature above the melting point or above the temperature at which the binder (or binders) is/are present in the form of a melt is established in the actual granulation, compacting, tabletting, pelleting or 20 extrusion step, the process temperature preferably being no more than 20°C above the melting temperature or melting range of the binder.
15. A process as claimed in any of claims 1 to 14, characterized in that the binder has a melting temperature or a melting range up to at most 150°C, preferably up to at most 100°C and more preferably up to 75°C and 25 the process temperature is 10°C and, more particularly, at most 5°C above the melting temperature or rather the upper temperature limit of the melting range of the binder.
16. A process as claimed in any of claims 1 to 15, characterized in that the heat exposure time between mixing/homogenization of the premix and 30 shaping, i.e. in the compacting zone is between 10 seconds and at most 5

minutes and, more particularly, at most 3 minutes.

17. A process as claimed in any of claims 1 to 16, characterized in that production is carried out by extrusion, for which purpose the premix is compacted under pressure, plasticized, extruded in strand form through the
5 multiple-bore die in the extruder head and, finally, is size-reduced by a rotating blade, preferably to substantially spherical (bead-like) or cylindrical granules, the temperature in the transition section of the extruder screw, the pre-distributor and the extrusion die being controlled in such a way that the melting temperature of the binder or the upper limit to the melting range
10 of the binder is at least reached, but preferably exceeded.

18. A process as claimed in claim 17, characterized in that the heat exposure time in the compression zone of the extruder is at most 2 minutes and, more particularly, between 30 seconds and 1 minute.

19. A process as claimed in any of claims 1 to 18, characterized in that, immediately after leaving the production unit, the compacted material has temperatures of not more than 80°C, preferably in the range from 35 to 75°C and more preferably in the range from 40 to 70°C, for example up to 60°C.
15

20. A process as claimed in any of claims 1 to 19, characterized in that a premix with a relatively broad particle size distribution and relatively large fine-particle components is converted into an end product with a relatively narrow particle size distribution and relatively small numbers of fine particles.
20

21. A particulate detergent, compound or treated raw material therefor with bulk densities above 600 g/l produced by the process claimed in any
25 of claims 1 to 20 in which a solid premix containing individual raw materials and/or compounds, which are solid at room temperature under a pressure of 1 bar and which have a melting point or softening point of not less than 45°C, and optionally up to 10% by weight of nonionic surfactants liquid at temperatures below 45°C and under a pressure of 1 bar is initially
30

- produced and converted into particles by application of compacting forces at temperatures of at least 45°C and the particles obtained are optionally further processed or compounded, with the provisos that the premix is substantially water-free and the premix contains at least one raw material or
- 5 compound which is solid under a pressure of 1 bar and at temperatures below 45°C, but which is present as a melt under the processing conditions, this melt acting as a polyfunctional water-soluble binder which, in the production of the detergents, serves both as a lubricant and as an adhesive for the solid detergent compounds or raw materials, but which
- 10 has a disintegrating effect when the detergent is redissolved in water, characterized in that the dissolving behavior of the particulate detergent is dependent upon the dissolving behavior of the individual raw materials and compounds used.
22. A detergent as claimed in claim 21, characterized in that it has a honeycomb-like structure in which the cells are filled with solids.
- 15
23. A granulated or extruded detergent as claimed in claim 21 or 22, characterized in that at least 80% by weight of the detergent consists of compounds and/or raw materials treated in accordance with the invention and, more particularly, at least 80% by weight of the detergent consists of
- 20 basic granules or a basic extrudate produced in accordance with the invention, the remaining constituents themselves advantageously being compounds or treated raw materials produced by the process claimed in any of claims 1 to 20.
24. A detergent as claimed in any of claims 21 to 23, characterized in that it has an outer shell in the form of dust-like or at least fine-particle ingredients (so-called fine components) which are bonded in place by melt agglomeration.
25. A shaped detergent, more particularly a detergent tablet, produced by the process claimed in any of claims 1 to 20 in which a solid premix
- 30 containing individual raw materials and/or compounds, which are solid at

room temperature under a pressure of 1 bar and which have a melting point or softening point of not less than 45°C, and optionally up to 10% by weight of nonionic surfactants liquid at temperatures below 45°C and under a pressure of 1 bar is initially produced and converted into particles by

5 application of compacting forces at temperatures of at least 45°C and the particles obtained are optionally further processed or compounded, with the provisos that the premix is substantially water-free and the premix contains at least one raw material or compound which is solid under a pressure of 1 bar and at temperatures below 45°C, but which is present as a melt under

10 the processing conditions, this melt acting as a polyfunctional water-soluble binder which, in the production of the detergents, serves both as a lubricant and as an adhesive for the solid detergent compounds or raw materials, but which has a disintegrating effect when the detergent is redissolved in water, characterized in that the tablet contains one or more disintegrating

15 agents.

Replacement page**CLAIMS**

1. A process for the production of particulate detergents or compounds or treated raw materials therefor with bulk densities above 600 g/l by joining detergent compounds and/or raw materials with simultaneous or subsequent shaping, characterized in that a solid premix containing individual raw materials and/or compounds, which are solid at room temperature under a pressure of 1 bar and which have a melting point or softening point no lower than 45°C, and optionally up to 10% by weight of nonionic surfactants liquid at temperatures below 45°C and under a pressure of 1 bar, is initially produced and converted into granules by application of compacting forces at temperatures of at least 45°C and the granules obtained are optionally further processed or compounded, with the provisos that
 - 15 - the premix is substantially water-free and
 - the premix contains one or more anionic surfactants and at least one raw material or compound which is solid under a pressure of 1 bar and at temperatures below 45°C, but which is present as a melt under the processing conditions, this melt acting as a polyfunctional water-soluble binder which, in the production of the detergents, serves both as a lubricant and as an adhesive for the solid detergent compounds or raw materials, but which has a disintegrating effect when the detergent is redissolved in an aqueous liquor.
- 20 2. A process as claimed in claim 1, characterized in that the premix has a total water content of not more than 15% by weight, the water not being present in free form and the content of water not bound to zeolite and/or silicates preferably being no more than 10% by weight and, in particular, less than 7% by weight.
- 25 3. A process as claimed in claim 1 or 2, characterized in that, in addition to the solid components, the premix contains up to 10% by weight

of nonionic surfactants liquid at temperatures below 45°C/1 bar pressure, more particularly the alkoxylated alcohols typically used in detergents, such as fatty alcohols or oxoalcohols with a carbon chain length of 8 to 20 and, more particularly, an average of 3 to 7 ethylene oxide units per mole of

5 alcohol, the liquid nonionic surfactants and the binder with a disintegrating effect preferably being separately added to the premix.

4. A process as claimed in any of claims 1 to 3, characterized in that the melting point of the individual raw materials used in the premix or the softening point of the compounds used in the premix is above 45°C and
10 preferably at least 50°C.

5. A process as claimed in any of claims 1 to 4, characterized in that compounds and raw materials of which 80% by weight, preferably at least 85% by weight and, more preferably, at least 90% by weight have a considerably higher softening point or melting point than the temperatures
15 reached under the process conditions are used in the premix.

6. A process as claimed in any of claims 1 to 5, characterized in that the compacting step is carried out at temperatures a few degrees, for example 2 to 20°C, above the melting point or above the softening point.

7. A process as claimed in any of claims 1 to 6, characterized in that
20 one or more binders which dissolve almost completely in 90 seconds in a concentration of 8 g binder to 1 liter water at 30°C are used.

8. A process as claimed in any of claims 1 to 7, characterized in that binders which are completely present as a melt at temperatures of only up to at most 130°C, preferably up to at most 100°C and, more particularly, up
25 to 90°C are used.

9. A process as claimed in any of claims 1 to 8, characterized in that, to produce the solid free-flowing premix, the solids are first introduced into a standard mixer and/or granulator at room temperature to slightly elevated temperatures which are preferably below the melting temperature or rather
30 the melting range of the binder and, more particularly, at temperatures of

up to 35°C.

10. A process as claimed in any of claims 1 to 9, characterized in that the binders are added to the premix as the last component, being added under such conditions that the binder is uniformly distributed as a solidified melt or as a powder in the mixture of solids.
5
11. A process as claimed in any of claims 1 to 10, characterized in that the binder is incorporated at temperatures at which the binder is present in the form of a melt, preferred temperatures of the melt being 60 to 150°C and, more particularly, 80 to 120°C.
10
12. A process as claimed in any of claims 1 to 11, characterized in that the mixing process is continued until the melt has solidified and the premix is present in a solid free-flowing form.
15
13. A process as claimed in any of claims 1 to 12, characterized in that a premix having a binder content of at least 2% by weight, but less than 15% by weight, preferably less than 10% by weight and, more preferably, in the range from 3 to 6% by weight, based on the premix, is used.
20
14. A process as claimed in any of claims 1 to 13, characterized in that a process temperature above the melting point or above the temperature at which the binder (or binders) is/are present in the form of a melt is established in the actual granulation, compacting, tabletting, pelleting or extrusion step, the process temperature preferably being no more than 20°C above the melting temperature or melting range of the binder.
25
15. A process as claimed in any of claims 1 to 14, characterized in that the binder has a melting temperature or a melting range up to at most 150°C, preferably up to at most 100°C and more preferably up to 75°C and the process temperature is 10°C and, more particularly, at most 5°C above the melting temperature or rather the upper temperature limit of the melting range of the binder.
30
16. A process as claimed in any of claims 1 to 15, characterized in that the heat exposure time between mixing/homogenization of the premix and

shaping, i.e. in the compacting zone, is between 10 seconds and at most 5 minutes and, more particularly, at most 3 minutes.

17. A process as claimed in any of claims 1 to 16, characterized in that production is carried out by extrusion, for which purpose the premix is
5 compacted under pressure, plasticized, extruded in strand form through the multiple-bore die in the extruder head and, finally, is size-reduced by a rotating blade, preferably to substantially spherical (bead-like) or cylindrical granules, the temperature in the transition section of the extruder screw, the pre-distributor and the extrusion die being controlled in such a way that
10 the melting temperature of the binder or the upper limit to the melting range of the binder is at least reached, but preferably exceeded.
18. A process as claimed in claim 17, characterized in that the heat exposure time in the compression zone of the extruder is at most 2 minutes and, more particularly, between 30 seconds and 1 minute.
- 15 19. A process as claimed in any of claims 1 to 18, characterized in that, immediately after leaving the production unit, the compacted material has temperatures of not more than 80°C, preferably in the range from 35 to 75°C and more preferably in the range from 40 to 70°C, for example up to 60°C.
- 20 20. A process as claimed in any of claims 1 to 19, characterized in that a premix with a relatively broad particle size distribution and relatively large fine-particle components is converted into an end product with a relatively narrow particle size distribution and relatively small numbers of fine particles.
- 25 21. A particulate detergent, compound or treated raw material therefor with bulk densities above 600 g/l obtainable by the process claimed in any of claims 1 to 20 in which a solid premix containing individual raw materials and/or compounds, which are solid at room temperature under a pressure of 1 bar and which have a melting point or softening point of no lower than
30 45°C, and optionally up to 10% by weight of nonionic surfactants liquid at

- temperatures below 45°C and under a pressure of 1 bar is initially produced from compounds and/or raw materials therefor and then converted into granules by application of compacting forces at temperatures of at least 45°C and the granules obtained are optionally
- 5 further processed or compounded, with the proviso that the premix is substantially water-free, characterized in that it contains one or more anionic surfactants, at least one raw material or compound which is introduced via the premix and which is solid under a pressure of 1 bar and at temperatures below 45°C, but present as a melt under the processing
- 10 conditions, this melt acting as a polyfunctional water-soluble binder which, in the production of the detergents, serves both as a lubricant and as an adhesive for the solid detergent compounds or raw materials, but which has a disintegrating effect when the detergent is redissolved in water, and has a honeycomb-like structure in which the cells are filled with solids.
- 15 22. A granulated or extruded detergent as claimed in claim 21, characterized in that at least 80% by weight of the detergent consists of compounds and/or treated raw materials and, more particularly, at least 80% by weight of the detergent consists of basic granules or a basic extrudate produced in accordance with the invention, the remaining
- 20 constituents themselves advantageously being compounds or treated raw materials produced by the process claimed in any of claims 1 to 20.
- 25 23. A detergent as claimed in claims 21 or 22, characterized in that it has an outer shell in the form of dust-like or at least fine-particle ingredients (so-called fine components) which have been bonded in place by melt agglomeration.
24. A shaped detergent, more particularly a detergent tablet, obtainable by the process claimed in any of claims 1 to 20 in which a solid premix containing individual raw materials and/or compounds, which are solid at room temperature under a pressure of 1 bar and which have a melting point or softening point of no lower than 45°C, and optionally up to 10% by

weight of nonionic surfactants liquid at temperatures below 45°C and under a pressure of 1 bar is initially produced from compounds and/or raw materials therefor and then converted into granules by application of compacting forces at temperatures of at least 45°C and the granules 5 obtained are optionally further processed or compounded, with the provisos that the premix is substantially water-free, characterized in that the tablet contains one or more anionic surfactants, at least one raw material or compound which is introduced via the premix and which is solid under a pressure of 1 bar and at temperatures below 45°C, but present as a melt 10 under the processing conditions, this melt acting as a polyfunctional water-soluble binder which, in the production of the detergents, serves both as a lubricant and as an adhesive for the solid detergent compounds or raw materials, but which has a disintegrating effect when the detergent is redissolved in water, and one or more disintegrating agents.